JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 137

MIT 5 FIGUREN IM TEXT

1933

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chemistry
Harr.

Inhalt zu Band 137

(Neue Folge)

Heft 1—3

(25. April 1933)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Akademie Åbo (Finnland).

Helge Aspelund: Über die Einwirkung von Triphenylmethylperchlorat auf substituierte Barbitursäuren . 1

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und S. v. Müllenheim: Zur Theorie der Metallhydrationen, II 9

P. Pfeiffer und W. Praetorius: Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden, II 27

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen.

Alfons Schloemer: Über den räumlichen Bau phosphorescierender Gemische 40

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Technische Chemie der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien).

K. Ch. Gulati, S. R. Seth und K. Venkataraman: Antiseptica und Anthelmintica, I. 1-Alkyl-2-naphthole 47

Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman: Der Farbstoff des Akazienholzes . . . 53

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und H. Müller: I. Über Hydroxylaminderivate des Benzal-acetophenons und des Dibenzoylmethans 57

Heft 4—5

(16. Mai 1933)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und H. Müller: II. Hydroxylaminderivate des Benzal-acetons, Äthyliden-acetophenons und Benzoyl-acetons 81

a 2.4.

Seite

K. v. Auwers und H. Müller: III. Über Isoxazoline und Isoxazole 102

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj (Klausenburg).

Eugen Macovski und Alexandru Silberg: Mechanismus der Ch. Mayerschen Triphenyl-piperidonsynthese 131

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ernst Koenigs und Gerhard Jung: Über das 4,4'-Dipyridyl-amin und seine Derivate 141

Ernst Koenigs und Gerhard Jung: Über 3-Nitropyridyl-pyridiniumchlorid 157

Heft 6—8

(2. Juni 1933)

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. VII. Mitteilung: Versuch zur Theorie der Substitution im Anthrachinon 161

Mitteilung aus den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad.

A. Porai-Koschitz: Zur Theorie der Färbeprozesse. Mit 1 Figur 179

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Josef Zehenter: Über Paraoxyxylylsulfon 216

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, R. Hilpert und P. Schneider: Trimethylbrasilonol und seine Derivate. 12. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage 227

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Erwin Ott und Karl Krämer: Über die Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester 255

Heft 9—12

(29. Juni 1933)

Mitteilung aus dem Odessaer Chemisch-Technologischen Institut, Laboratorium für quantitative Analyse.

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphthaprodukten 257

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland).

Terje Enkvist: Über die Konstitution des Santenons und der Santensäure. Mit 3 Figuren 261

Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien).

Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman: Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit „Über den Farbstoff des Akazienholzes“ 294

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Hans Meerwein und Heinz Sönke: Untersuchungen über die Ring-Kettentautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen, II 295

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser: Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Furfurol-diacetat 322

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über die Umsetzung von Diacidylhydrazidchloriden mit Stickstoffnatrium. (Nach Versuchen von O. Kramer, E. Schick und H. Erbe) . . . 327

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

K. H. Slotta und G. Szyszka: Über β-Phenyl-äthylamine. III. Mitteilung: Neue Darstellung von Mescalin. Mit 1 Figur 339

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes Prag.

Hanns John: Zur Kenntnis des Carvacrols, I. p-Acetocarvacrol 351

Hanns John: Zur Kenntnis des Carvacrols, II. o-Acetocarvacrol 365

MAY 8 1933

NEUE FOLGE · BAND 137 · HEFT 1–3

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 25. April 1933

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Akademie Åbo (Finnland)
Helge Aspelund: Über die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf substituierte Barbitursäuren 1

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
P. Pfeiffer und S. v. Müllenheim: Zur Theorie der Metallhydrationen, II 9
P. Pfeiffer und W. Praetorius: Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden, II 27

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen
Alfons Schloemer: Über den räumlichen Bau phosphorescierender Gemische 40

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Technische Chemie der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)
K. Ch. Gulati, S. R. Seth und K. Venkataraman: Antiseptica und Anthelmintica, I. 1-Alkyl-2-naphthole 47
Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman: Der Farbstoff des Akazienholzes 53

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
K. v. Auwers und H. Müller: I. Über Hydroxylaminderivate des Benzal-acetophenons und des Dibenzoyl-methans 57

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Fortschritte u. Probleme der Atomforschung

Von Dr. **Johannes Stark**, o. Universitäts-Professor für Physik.
VIII, 112 Seiten mit 11 Figuren. 1931. 8°. Steif brosch. RM. 4.80
abzgl. 10% Notnachlaß = RM. 4.32

Zeitschrift für analytische Chemie: Stark hat in dem hier angezeigten Buch eine Reihe von Vorträgen und Aufsätzen zusammengefaßt, in denen er sich in den letzten Jahren zum Problem der Atomforschung geäußert hat. Trotz ihres zum Teil stark polemischen und subjektiven Charakters werden die Aufsätze Starks schon deshalb Interesse finden, weil sie viele Dinge einmal von einer anderen Seite her ansehen und dadurch den Leser zwingen, seinen eigenen Standpunkt gegenüber den Einwendungen Starks zu verteidigen oder abzuändern.

Atomstrukturelle Grundlagen der Stickstoffchemie

Von Dr. **Johannes Stark**, o. Universitäts-Professor für Physik.
VI, 44 Seiten mit 93 Figuren. 1931. 8°. Steif brosch. RM. 3.90
abzgl. 10% Notnachlaß = RM. 3.51

Berichte über die gesamte Biologie: Johannes Stark macht in der vorliegenden Schrift den dankenswerten Versuch, die theoretische Entwicklung der Chemie in der bisherigen Richtung weiterzuführen. Bei dem augenblicklichen Stand der Atomforschung ist es für den experimentell arbeitenden Physiologen und Chemiker außerordentlich schwierig, der sich überstürzenden Entwicklung der Atomforschung zu folgen. Um so erfreulicher ist dieses Buch, das versucht, in Anpassung an allgemein bekannte und experimentell sicher begründete Erfahrungen dem Problem der Oberflächenstruktur näherzukommen.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 137, Heft 1—3 April 1933

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Akademie Åbo (Finnland)

Über die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf substituierte Barbitursäuren

Von **Helge Aspelund**

(Eingegangen am 14. Februar 1933)

Mehrere C-Homologe der Barbitursäure, die in 5-Stellung disubstituiert sind, haben bekanntlich wegen ihrer hypnotischen Wirkungen große Bedeutung in der Therapie bekommen. Durch die zahlreichen Untersuchungen über diese Stoffe hat man gefunden, daß die hypnotische Wirkung sehr von der Art der Substituenten abhängig ist. So hat man unter anderem konstatiert, daß gewisse ungesättigte Gruppen, die sonst eine Giftwirkung ausüben, hier dem Arzneimittel vorteilhafte Eigenschaften verleihen.[1]) Andererseits scheint es, als ob die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten und auch das Molekulargewicht von großer Bedeutung seien.[2])

Da man bislang noch keine Barbitursäurehomologen dargestellt hat, welche die Triphenylmethylgruppe enthalten, und da es von Interesse war, zu ermitteln, in welcher Richtung diese zwar große, aber chemisch stark ungesättigte und reaktionsfähige Gruppe wirken würde, versuchte ich Barbitursäurederivate herzustellen, in denen die Triphenylmethylgruppe ein von den Substituenten am 5-Kohlenstoffatom sei.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche dienten die 5-Äthyl- und 5-Benzyl-barbitursäure, deren trockne Natriumsalze mit Triphenyl-methylperchlorat in Chloroform oder Äther umgesetzt wurden. Die erwarteten Derivate konnten aber nicht isoliert werden, sondern der Triphenylmethylrest wurde als

[1]) I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Chem. Zentralbl. **1928**, II, 1823; v. Braun u. Kühn, Ber. **60**, 2551 (1927).

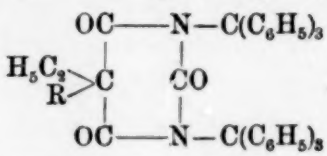
[2]) Dox, Chem. Zentralbl. **1923**, IV, 553.

Triphenylcarbinol und Triphenylmethan wiedergefunden. Die monosubstituierten Barbitursäuren wurden teilweise neben einer kleinen Menge der entsprechenden Dialursäure[1]) zurückerhalten. Bei den Versuchen mit Benzylbarbitursäure wurde konstatiert, daß ein großer Teil der Säure in ein hochschmelzendes, triphenylmethylfreies Produkt übergegangen war. Die Entstehung dieser Substanz hängt allem Anschein nach mit der Bildung des Triphenylmethans zusammen. Bei der Benzylbarbitursäure konnte ich noch eine Substanz in ganz kleiner Menge isolieren, die zwar die Triphenylmethylgruppe enthielt, aber wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali nicht das erwartete Derivat sein kann.

Dox und Hjort[2]) haben gezeigt, daß durch Einführung geeigneter Gruppen für an Stickstoff gebundenen Wasserstoff, z. B. im Veronal, Hypnotica erhalten werden, die eine stärkere Wirkung als das ursprüngliche Mittel besitzen. Deswegen habe ich in ähnlicher Arbeitsweise wie oben versucht, die Triphenylmethylgruppe in 1-Stellung bei Veronal und bei 5-Äthyl-5-allylbarbitursäure einzuführen. Tatsächlich vermochte ich am Stickstoff substituierte Barbitursäurederivate zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß die Triphenylmethylgruppe nicht nur die 1-Stellung, sondern gleichzeitig auch die 3-Stellung besetzt. Diese tetrasubstituierten Derivate der Barbitursäure sind in Alkali und Wasser unlöslich und außerdem sehr leicht hydrolysierbar, wobei die am Stickstoff gebundenen Triphenylmethyle als Carbinol abgespaltet werden. Deswegen konnten ihre hypnotischen Eigenschaften nicht untersucht werden.

Auch Dox hat bei seinen Arbeiten über die trisubstituierten Barbitursäuren gefunden, daß gleichzeitig tetrasubstituierte Derivate entstehen.[3])

Außer der 5,5-Diäthyl-1,3-ditriphenylmethyl-barbitursäure bzw. der 5-Äthyl-5-allyl-1,3-ditriphenylmethyl-barbitursäure



$R = C_2H_5$ oder $CH_2 = CH-CH_2$

[1]) Aspelund, dies. Journ. [2] **136**, 329 (1933).
[2]) Chem. Zentralbl. **1928**, I, 1433; **1931**, I, 464.
[3]) Dox u. Jones, Chem. Zentralbl. **1929**, I, 1345.

erhielt ich bei der Umsetzung etwas Triphenylcarbinol und beinahe die Hälfte der dialkylierten Barbitursäure zurück.

Als ich das Triphenyl-methylperchlorat auf Veronalnatrium in Chloroform bei etwa 40° einwirken ließ, konnte unter den Reaktionsprodukten eine Komplexverbindung folgender Zusammensetzung erfaßt werden: 2 Veronal. $NaClO_4$.

Die Äthyl-allyl-barbitursäure wurde aus dem Natriumsalz der Äthylbarbitursäure sowohl durch Einwirkung von Allylbromid wie von Allylchlorid dargestellt. Es zeigte sich dabei, daß man mit dem Chlorid eine ebenso gute Ausbeute wie mit dem Bromid erhalten kann, wenn man die Umsetzung bei etwas höherer Temperatur vornimmt. Diese Feststellung ist von Interesse, da man gegenwärtig nach Breckpot[1]) das Allylchlorid in sehr einfacher Weise und in fast quantitativer Ausbeute aus Allylalkohol bekommen kann.

Auch die Diallyl-barbitursäure läßt sich in sehr guter Ausbeute aus dem Natriumsalz der Barbitursäure und Allylchlorid herstellen, wenn die Reaktion bei 70—80° durchgeführt wird.

Um befriedigende Ergebnisse bei den hier beschriebenen Umsetzungen mit dem Triphenyl-methylperchlorat zu erhalten ist es unerläßlich, daß die Natriumsalze sorgfältig getrocknet werden, daß ferner die Lösungsmittel gut gereinigt und absolut trocken sind und daß das Triphenyl-methylperchlorat, wie im Versuchsteil angegeben wird, von guter Qualität ist. Über die Darstellung der Salze wird im experimentellen Teil näher berichtet.

Die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf 5-äthyl-5-allyl-barbitursaures Natrium

4,5 g Triphenyl-methylperchlorat und 2,9 g Natriumsalz der Äthyl-allyl-barbitursäure wurden in 100 ccm absolutem Äther aufgeschlämmt, 24 Stunden geschüttelt, und dann das Ungelöste (3,1 g) auf dem Filter gesammelt. Diesen Niederschlag teilte ich in drei gleiche Teile, die je mit Wasser, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff digeriert wurden. In allen drei Fällen blieben 0,5 g ungelöst. Der rohe, von Natriumperchlorat

[1]) Chem. Zentralbl. 1931, I, 1270.

mittels Wasser oder Alkohol befreite Rückstand schmolz bei 198—202° unter Dunkelfärbung. Dieselbe Substanz wurde aus der Tetrachlorkohlenstofflösung als ein helles, weiches Harz erhalten, das bei Zugabe von Äther krystallisierte; dabei wurden 0,4 g Substanz vom Schmp. 206—208° abgeschieden. Die Substanz kann durch kurzes Auskochen mit Alkohol, worin sie schwer löslich ist, gereinigt werden, der Schmelzpunkt steigt dann bis auf etwa 210°. Der Schmelzpunkt ist in hohem Maße von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig; bei schnellem Erhitzen kann er bis auf 220° gesteigert werden. Wenn man die Verbindung längere Zeit mit Alkohol kocht, löst sie sich allmählich, kann aber nicht mehr in unverändertem Zustand zurückgewonnen werden.

0,1416 g Subst.: 5,3 ccm N (21°, 761 mm Wasser).

$C_{47}H_{40}O_3N_2$ Ber. N 4,12 Gef. N 4,22

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Äther, sehr schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Lauge.

Aus der ursprünglichen Ätherlösung krystallisierte bei allmählichem Eindunsten über 1 g der oben beschriebenen Substanz mit dem Schmp. 192—196° aus. Der Trockenrückstand wurde mit Benzol behandelt, wobei 1,2 g Äthyl-allyl-barbitursäure vom Schmp. 155—157° ungelöst zurückblieb. Aus dem Benzol konnte etwas von der oben analysierten Verbindung und Triphenylcarbinol isoliert werden.

Der Versuch wurde auch in Chloroform ausgeführt, wobei die ungelöste und abfiltrierte Substanz nur aus Natriumperchlorat bestand. Nach Abdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand mit Benzol versetzt, wodurch die schwer lösliche Äthyl-allyl-barbitursäure abgeschieden wurde. Nach dem Wegtreiben des Benzols und Zufügen von Äther krystallisierte erst das oben beschriebene Produkt und dann Triphenylcarbinol aus.

Die Reinheit und Ausbeute der betreffenden Substanz war in diesem Fall schlechter und auch die Reinigung schwieriger, weil sie sich in Gegenwart von den Verunreinigungen leichter in Alkohol löst und sich daraus in unverändertem Zustand nicht mehr isolieren läßt.

Die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf Veronalnatrium

5 g Triphenyl-methylperchlorat und 3 g Veronalnatrium wurden in 60 ccm reinem und trocknem Chloroform 1 Woche geschüttelt, wonach 2,7 g Substanz auf dem Filter gesammelt wurden. Diese extrahierte ich mit Äther, wobei 1,6 g ungelöst zurückblieben. Aus dem Äther wurde 1 g reines Veronal erhalten.

Die Chloroformlösung wurde auf ein geringes Volumen eingeengt und mit Benzol versetzt, wobei nach 3 Stunden 0,25 g Veronal abfiltriert werden konnte, eine Menge, die etwa der Löslichkeit des Veronals in Chloroform entspricht. Am folgenden Tage konnte ich 0,45 g einer Substanz abfiltrieren, die roh bei 206—210° und nach Aufkochen mit Alkohol bei 220° schmolz. Doch ist der Schmelzpunkt auch in diesem Fall ziemlich abhängig von der Erhitzungsart.

0,0686 g Subst.: 0,2086 g CO_2, 0,0357 g H_2O. — 0,1252 g Subst.: 4,85 ccm N (23°, 760 mm Wasser).

$C_{46}H_{40}O_3N_2$	Ber. C 82,60	H 6,03	N 4,19
	Gef. „ 82,96	„ 5,82	„ 4,34

Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Äther und Aceton, etwas schwerer in Eisessig und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Lauge.

Durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man noch 1,7 g dieser Substanz, obwohl in unreinerer Form, Schmelzpunkt 150—160°. Durch vorsichtiges Reinigen konnte ich den Schmelzpunkt bis auf 200° erhöhen, doch ging dabei viel Substanz verloren. Bei weiterem Konzentrieren der Mutterlauge wurde neben einer kleinen Menge derselben Substanz in der Hauptsache Triphenylcarbinol isoliert.

Bei einem Versuch, der in Wärme ausgeführt wurde, verlief die Reaktion etwas anders. 14 g Triphenyl-methylperchlorat und 9,8 g Veronalnatrium wurden in Chloroform bis auf 45° erwärmt, wobei sich die Lösung sehr schnell entfärbte. Das Ungelöste (12,2 g) wurde filtriert, mit warmem Benzol extrahiert und dann mit einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol digeriert, bis die größte Menge in Lösung ging. Der Rückstand nach dem Abdunsten der Flüssigkeit wurde

aus sehr wenig absolutem Methylalkohol umkrystallisiert. Die schönen, derben Krystalle schmelzen bei 229°.

0,1756 g Subst.: 17,35 ccm N (17°, 761 mm, 50prozent. Lauge). — 0,500 g Subst.: 0,127 g $KClO_4$ und Veronal (Mischprobe).

$C_{16}H_{24}O_6N_4.NaClO_4$	Ber. N 11,42	Cl 7,22
	Gef. „ 11,60	„ 7,35

Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf 5-äthyl-barbitursaures Natrium

5 g Triphenyl-methylperchlorat und 2,5 g äthyl-barbitursaures Natrium wurden in 30 ccm trocknem Chloroform aufgeschlämmt, einige Glasperlen zugesetzt und die Mischung während 2—3 Wochen geschüttelt. Der gelbe Niederschlag, 5,95 g, wurde abgesaugt, wonach das Lösungsmittel größtenteils verdampft wurde. Nach Zugabe von Benzol fiel eine geringe Menge unreine 5-Äthyl-dialursäure (0,05 g) aus (Mischprobe). Nach dem Eindunsten des Benzols blieben 1,5 g Substanz zurück, wovon 1 g in Benzol gelöst und mit konz. Schwefelsäure behandelt wurde. Nach Versetzen mit Eiswasser wurde aus der sauren Lösung 0,65 g Triphenylcarbinol und aus dem Benzol nach Einengen fast 0,3 g Triphenylmethan isoliert (Mischprobe). 0,5 g des Rückstandes wurde mit verdünntem Alkali aufgekocht. Beim Ansäuern fiel fast nichts aus.

1 g von dem gelben Niederschlag wurde mit Wasser gekocht, wonach 0,3 g Triphenylcarbinol abfiltriert werden konnte. Aus dem Filtrat wurde nach Konzentrieren 0,22 g Äthylbarbitursäure erhalten (Mischprobe).

Bei wiederholten, in etwas verschiedener Weise aufgearbeiteten Versuchen konnte ich immer etwa dieselben Mengen von Triphenyl-methan und -carbinol nebst etwas wechselnden Mengen Äthyldialur- und Äthylbarbitursäure isolieren.

Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf 5-benzyl-barbitursaures Natrium

2,22 g benzylbarbitursaures Natrium und 3,12 g Triphenylmethylperchlorat wurden unter Zusatz von Glasperlen in Chloroform aufgeschlämmt und eine Woche geschüttelt. Der Niederschlag, 3,15 g, wurde abgesaugt und getrocknet. Nachdem das

Produkt mit etwas Wasser behandelt war, schmolz es bei 265° unter Zersetzung, und als dieses mit etwas Wasser oder Alkohol aufgekocht wurde, stieg der Schmelzpunkt über 300°.

Durch eine quantitative Stickstoffbestimmung konnte festgestellt werden, daß hier kein Triphenylmethanderivat vorlag. Die Substanz schien amorph zu sein.

Aus dem Wasser, mit dem der Niederschlag digeriert worden war, konnte nach Ansäuern 0,4 g Benzylbarbitursäure zurückgewonnen werden.

Die Chloroformlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Benzol versetzt, wobei 0,06 g Niederschlag entstanden. Die Substanz schmolz trübe unter Gelbfärbung bei 183—184° und ergab erst gegen 200° eine durchsichtige, rotbraune Schmelze. Bei kurzem Kochen mit Alkohol löste sie sich nicht, bei längerem trat zwar Lösung ein, aber beim Erkalten schied sich nichts aus. Die Substanz war auch nicht in Alkali löslich und erinnert somit an die unter entsprechenden Bedingungen aus Veronal und Äthyl-allylbarbitursäure entstandenen Produkte. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt Gelbfärbung, was darauf hindeutet, daß die Substanz den Triphenylmethylrest enthält.

Die Benzollösung wurde wie bei der Äthylbarbitursäure mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wobei fast 0,9 g Triphenylcarbinol und 0,6 g Triphenylmethan isoliert werden konnten.

Bei einigen anderen Versuchen wurde in der Hauptsache dasselbe Resultat erhalten. Doch konnte in einigen Fällen auch 5-Benzyl-dialursäure isoliert werden, was vielleicht auf eine Oxydation durch das Perchlorat zurückgeführt werden kann.

5-Äthyl-5-allyl-barbitursäure

Das äthylbarbitursaure Natrium wurde in der 4fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, mit Allylbromid oder Allylchlorid in 20% Überschuß versetzt, bis auf 35°, bzw. 40° in der Druckflasche während 2 Tagen einigemal erwärmt und dabei ab und zu geschüttelt. Danach wurde der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 85% der Theorie.

5,5-Diallyl-barbitursäure

Die Verbindung wurde in ungefähr ähnlicher Weise aus rohem barbitursaurem Natrium dargestellt, aber in etwas verdünnterer Lösung und in Gegenwart von Natriumacetat. Mit Allylchlorid wurde bis auf 70—80°, mit Allylbromid wieder bis auf 40—45° erhitzt. Ausbeute 65% auf den ursprünglichen Malonester berechnet.

Darstellung der Natriumsalze der Mono- und Dialkylbarbitursäuren

Die Monoalkylbarbitursäure wurde in 10—20 Teilen absoluten Alkohols gelöst, in der Wärme mit der berechneten Menge Natrium, das in wenig absolutem Alkohol gelöst worden war, unter Umschütteln versetzt, aufgekocht und heiß filtriert. Das Natriumsalz wurde zuerst auf Ton, dann bei 100° getrocknet.

Die Salze der Dialkylbarbitursäuren wurden ebenso dargestellt. Wegen der größeren Löslichkeit der Salze wendete ich nur dreimal so viel Alkohol wie Säure an und filtrierte erst nach längerem Stehen ab.

Darstellung von Triphenyl-methylperchlorat

Die Verbindung wurde im wesentlichen nach Lifschitz und Girbes[1]) dargestellt. 12 g Triphenylcarbinol wurden in 100 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, wonach zu der warmen Lösung ein Gemisch von 5 ccm Perchlorsäure (70%) und 25 ccm Essigsäureanhydrid unter Umschütteln zugefügt wurde. Der Niederschlag wurde fast sogleich abfiltriert, mit wenig absolutem Äther schnell gewaschen und im Vakuum über Kali und Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 11,8 g. Das beim Abkühlen aus der Mutterlauge auskrystallisierte Salz war für die Synthese weniger geeignet.

Bei der Untersuchung über die Umsetzung der dialkylierten Barbitursäure wurde ich von Herrn Apotheker Carl Sundström eifrig unterstützt; ich spreche ihm für seine bewährte Hilfe auch hier meinen besten Dank aus.

---

[1]) Ber. 61, 1463 (1928).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Theorie der Metallhydrationen, II

Von **P. Pfeiffer** und **S. v. Müllenheim**

(Eingegangen am 17. Februar 1933)

Pfeiffer, Fleitmann und Inoue[1]) haben vor wenigen Jahren gezeigt, daß durch die Untersuchung der Hydrate, Ammoniakate und Äthylendiaminverbindungen der Salze zweiwertiger Metalle mit aromatischen Sulfonsäuren unsere Kenntnisse und Anschauungen über die Metallhydrationen zweiwertiger Metalle ganz wesentlich vertieft werden. Die Unregelmäßigkeiten, welche die Komplexverbindungen der Salze zweiwertiger Metalle mit anorganischen Säuren in ihren Formeln zeigen, verschwinden bei den Sulfonaten ganz und gar; wir erhalten bei ihnen derart glatte Übergangsreihen zwischen Hydraten und Metalliaken, daß an der Existenz von Metallhydrationen zweiwertiger Metalle in den krystallisierten Salzhydraten und damit auch in den wäßrigen Lösungen der Salze nicht zu zweifeln ist. Bisher kannten wir volle Übergangsreihen nur bei den Hydraten und Ammoniakaten der Salze des dreiwertigen Chroms.

Beim Nickel existiert z. B. die lückenlose Übergangsreihe:

$[Ni(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\text{ u. }\beta)_2$. hellgrün
$[Ni\,en(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha)_2$ . . hellblau
$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\text{ u. }\beta)_2$ hellblauviolett
$[Ni\,en_3](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\text{ u. }\beta)_2$ . . rotviolett,

aus der man unbedingt auf die Existenz von Hexaquonickelionen $[Ni(OH_2)_6]^{++}$ in den festen und gelösten grünen Nickelsalzhydraten schließen muß.

---

[1]) Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **192**, 346 (1930).

Auch beim Kupfer, dem Nachbarelement des Nickels, kennen wir eine schöne Übergangsreihe, die sich ganz der des Nickels anschließt:

$[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$ . . hellgrünlichblau
$[Cu\ en(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$. kornblumenblau
$[Cu\ en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$. dunkelviolett
$[Cu(NH_3)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$ . . blau

Sie ist deshalb besonders bemerkenswert, weil in allen 8 Salzen Kupfer, entsprechend dem Nickel, die konstante Koordinationszahl 6 hat, während ja sonst Kupfer in vielen Salzen koordinativ vierwertig auftritt. Die Existenz der Hexaquokupferionen, zum mindesten in den wasserhaltigen, krystallisierten Kupfer-naphthalinsulfonaten, legt den Gedanken nahe, daß die hydratisierten Kupferionen in wäßriger Lösung ganz allgemein der Formel $[Cu(OH_2)_6]^{++}$ und nicht, wie man meistens annimmt, der Formel $[Cu(OH_2)_4]^{++}$ entsprechen; es ist ja höchst unwahrscheinlich, daß unsere Hexaquokupfersalze, deren wäßrige Lösungen sich in nichts von denen gewöhnlicher Kupfersalze unterscheiden, beim Lösen in Wasser Wassermoleküle verlieren.

Daß sich Zink und Cadmium, abgesehen davon, daß die Übergangsreihen nicht so vollständig sind, ganz den Metallen Nickel und Kupfer an die Seite stellen, zeigt die folgende Übersicht:

$[Zn(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$
$[Zn\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$

$[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha\ u.\ \beta)_2$
$[Cd\ en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7\ \beta)_2$
$[Cd\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_7\ \alpha)_2$,

aus der wir auf die Existenz der Hydrationen

$$[Zn(OH_2)_6]^{++} \quad \text{und} \quad [Cd(OH_2)_6]^{++}$$

schließen müssen.

Bei den Benzolsulfonaten der zweiwertigen Metalle Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium treffen wir auf die gleichen Erscheinungen wie bei den Naphthalinsulfonaten, nur daß bei ihnen hie und da überschüssige H_2O-Moleküle vorkommen, die wohl krystallstrukturchemisch zu erklären sind.

Wir hofften nun dadurch weiteres experimentelles Material für die Frage nach der Natur der Metallionen in wäßriger Lösung beibringen zu können, daß wir die Untersuchung auf die Salze aromatischer Carbonsäuren ausdehnten, von denen wir α- und β-Naphthoesäure, Benzoesäure und Anissäure auswählten. Das Ergebnis der Arbeit entsprach aber nicht ganz unseren Erwartungen; es gelang uns in keinem einzigen Fall Salzhydrate vom Typus der Hexaquosalze zu erhalten. Die aus den wäßrigen Lösungen auskrystallisierten Salze waren entweder ganz wasserfrei oder zeigten einen viel zu geringen Wassergehalt. Dafür konnten wir wenigstens eine größere Zahl äthylendiaminhaltiger Salze darstellen, die sämtlich dem Sechsertypus angehören; sie enthalten aber vielfach „überschüssige" Wassermoleküle. Alles in allem sind die Salze aromatischer Carbonsäuren weit weniger für koordinationstheoretische Untersuchungen geeignet als die Naphthalinsulfonate.

Eine Übersicht über die von uns dargestellten Metallsalzhydrate, von denen einige schon bekannt waren, ergibt das folgende Bild:

Nickelsalze	Kupfersalze
$Ni(O.CO.C_6H_5)_2$, $3H_2O$	$Cu(O.CO.C_6H_5)_2$, $3H_2O$
$Ni(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$, $3H_2O$	$Cu(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$, $3H_2O$
$Ni(O.CO.C_{10}H_7\,\alpha)_2$, $4H_2O$	$Cu(O.CO.C_{10}H_7\,\alpha)_2$, $1H_2O$
$Ni(O.CO.C_{10}H_7\,\beta)_2$, $4H_2O$	$Cu(O.CO.C_{10}H_7\,\beta)_2$
Zinksalze	**Cadmiumsalze**
$Zn(O.CO.C_6H_5)_2$	$Cd(O.CO.C_6H_5)_2$, $2H_2O$
$Zn(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$, $3H_2O$	$Cd(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$, $1^1/_2H_2O$
$Zn(O.CO.C_{10}H_7\,\alpha)_2$, $2H_2O$	$Cd(O.CO.C_{10}H_7\,\alpha)_2$, $3H_2O$
$Zn(O.CO.C_{10}H_7\,\beta)_2$	$Cd(O.CO.C_{10}H_7\,\beta)_2$.

Wir entnehmen ihm, daß das Benzoat des Zinks und die β-Naphthoate des Kupfers, Zinks und Cadmiums aus wäßriger Lösung wasserfrei krystallisieren und daß recht häufig Trihydrate auftreten. Im übrigen bieten die Salze koordinationstheoretisch kein weiteres Interesse. Die Säurereste der aromatischen Carbonsäuren besitzen offenbar eine spezifische Affinität zu den Schwermetallen, wodurch die Ausbildung von Hexaquometallionen in den krystallisierten Salzen verhindert wird.

Äthylendiaminmoleküle vermögen aber diese spezifische Affinität zu überwinden. So konnten wir in der Nickelreihe die Triäthylendiaminnickelsalze $[Ni\,en_3]X_2$ und auch die wasserhaltigen Salze $[Ni\,en_2(OH_2)_2]X_2$ darstellen. Wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht:

$[Ni\,en_3](O.CO.C_6H_5)_2, 2H_2O$	rote Krystalle
$[Ni\,en_3](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 2H_2O$ . .	rote Krystalle
$[Ni\,en_3](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2, 2H_2O$	rosafarbene Krystalle
$[Ni\,en_3](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2, 2H_2O$	rote, prism. Krystalle
$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_5)_2$	blauviolette Tafeln
$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 2H_2O$	violettblaue Nadeln
$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$	blauviolette Nadeln
$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2$	hellviolette Nadeln

enthalten sämtliche Triäthylendiaminnickelsalze zwei überschüssige Wassermoleküle; das gleiche gilt für das Diaquodiäthylendiaminnickelanisat. Da die Salze im übrigen aber in ihren Eigenschaften völlig den normal zusammengesetzten Naphthalinsulfonaten:

$$[Ni\,en_3](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha\text{ u. }\beta)_2$$
$$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha\text{ u. }\beta)_2$$

entsprechen, so ergeben sich ohne weiteres die angegebenen Konstitutionsformeln. Wir müssen also annehmen, daß unsere Salze in Lösung die Ionen:

$$[Ni\,en_3]^{++} \quad \text{und} \quad [Ni\,en_2(OH_2)_2]^{++}$$

geben.

Beim Kupfer gelang die Darstellung von Triäthylendiaminsalzen $[Cu\,en_3]X_2$ nicht, dagegen konnten ohne Schwierigkeit die Diaquodiäthylendiaminsalze:

$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_5)_2, 2H_2O$ . . .	violettblaue Nadeln
$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$ . . .	violettblaue Nadeln
$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$	violettblaue Blättchen
$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2, 1\text{ u. }3H_2O$.	violettblaue Nadeln

isoliert werden, die ganz den Diaquo-diäthylendiaminnickelsalzen an die Seite zu stellen sind, und vor allem auch den dunkelvioletten α- und β-Naphthalinsulfonaten:

$$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7)_2$$

Sie werden also in wäßriger Lösung in die Ionen

$$[Cu\ en_2(OH_2)_2]^{++} \quad \text{und} \quad 2X^-$$

zerfallen.

Vom Zink leiten sich, im Gegensatz zum Verhalten des Kupfers, nur Triäthylendiaminsalze ab:

$$[Zn\ en_3](O.CO.C_6H_5)_2,\ 2H_2O$$
$$[Zn\ en_3](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$$
$$[Zn\ en_3](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2;$$

beim Cadmium konnte auch ein Diaquosalz isoliert werden:

$$[Cd\ en_3](O.CO.C_6H_5)_2,\ 2H_2O$$
$$[Cd\ en_3](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2,\ 2H_2O$$
$$[Cd\ en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2,\ {}^1/_2H_2O.$$

Auch für diese Zink- und Cadmiumsalztypen gibt es bei den α- und β-Naphthalinsulfonaten charakteristische Beispiele (vgl. weiter oben), nur daß bei den letzteren die Zusammensetzung eine normale ist, überschüssige Wassermoleküle also fehlen. Die Bindung und Lage solcher Wassermoleküle werden wir wohl nur durch eine krystallstrukturchemische Analyse der einzelnen Salze feststellen können.

Versuchsteil

a) Nickelsalze

1. Nickel-α-naphthoat, $Ni(O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2,\ 4H_2O$

Man erwärmt eine wäßrige Aufschlämmung von frisch dargestelltem Nickelcarbonat mit so viel α-Naphthoesäure, daß Carbonat im Überschuß zurückbleibt, filtriert, engt das hellgrüne Filtrat zur Krystallisation ein und läßt erkalten. Abscheidung durchsichtiger, hellgrüner Krystalle von prismatischem Habitus; Trocknen an der Luft.

0,3202 g Subst. verloren bei 130° 0,0498 g H_2O. — 23,850 mg Subst. verloren bei 110° 3,646 mg H_2O.

Tetrahydrat: Ber. H_2O 15,23 Gef. H_2O 15,55 15,29

0,1034 g wasserfreies Salz: 0,0153 g Ni.

Wasserfreies Salz: Ber. Ni 14,64 Gef. Ni 14,80

0,2046 g wasserfreie Subst. nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bei gewöhnl. Temp. 0,0544 g NH_3 auf; die Substanz färbte sich violettblau.

Hexaammoniakat:

Ber. NH_3-Aufnahme 25,44 Gef. NH_3-Aufnahme 26,59

2. Diaquo-diäthylendiamin-nickel-α-naphthoat,

$[Ni\ en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$

Man löst das Nickelsalz der α-Naphthoesäure in etwas weniger als der berechneten Menge einer 10 prozent. wäßrigen Lösung von Äthylendiamin, filtriert und dampft die blauviolette Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Blauviolette Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Trocknen auf Ton an der Luft. Das entwässerte Salz ist taubenblau gefärbt.

0,1034, 0,0960 g Subst.: 0,0108, 0,0102 g Ni. — 0,1676 g Subst. verloren bei 105° 0,0108 g H_2O. — 20,766 mg Subst. verloren bei 100° 1,330 mg H_2O.

Lufttrockenes Salz:	Ber. Ni 10,53		H_2O 6,45	
	Gef. „ 10,44,	10,62	„ 6,44,	6,40

4,443 mg wasserfreie Subst.: 0,397 ccm N (18°, 755 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 10,74 Gef. N 10,62

3. Triäthylendiamin-nickel-α-naphthoat,

$[Ni\ en_3](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2, 2H_2O$

Man löst das Nickelsalz der α-Naphthoesäure in so viel 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Nickelsalz 3,2 Mol. Äthylendiamin kommen. Es bildet sich eine rosarote Flüssigkeit, die man filtriert und stark einengt. Ausscheidung rosafarbener Krystalle, die man aus Wasser umkrystallisiert und auf Ton neben Chlorcalcium trocknet. Die hellilafarbene Lösung des Salzes gibt mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; erst beim Kochen bildet sich ein grüner Niederschlag von Nickelhydroxyd. Das entwässerte Salz hat die gleiche Farbe wie das wasserhaltige Salz.

0,1342 g Subst.: 0,0127 g Ni. — 34,413 mg Subst. verloren bei 100° 1,982 mg H_2O.

Wasserhaltiges Salz:	Ber. Ni 9,53		H_2O 5,84	
	Gef. „ 9,46		„ 5,73	

6,420 mg wasserfreies Salz: 0,799 ccm N (16°, 755 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 14,78 Gef. 14,60

4. Nickel-β-naphthoat, $Ni(O.CO.C_{10}H_7\beta)_2, 4H_2O$

Man setzt Ammonium-β-naphthoat mit Nickelsulfat in heißer, wäßriger Lösung um, filtriert die trübe Flüssigkeit und

läßt das Filtrat einige Tage stehen. Auf dem Boden des Gefäßes setzen sich dann krystallinische, knollige Aggregate ab, die aus einzelnen Prismen bestehen und eine blaßgrüne Farbe besitzen. Beim Entwässern wird das Salz grüngelb.

3,404 mg Subst.: 1,136 mg $NiSO_4$. — 15,691 mg Subst. verloren bei 145° (13 mm Druck) 2,343 mg H_2O.

Tetrahydrat:	Ber. Ni	12,42	H_2O	15,23
	Gef. „	12,66	„	14,93

0,1002 g wasserfreie Subst.: 0,0149 g Ni.

Wasserfreies Salz:	Ber. Ni	14,64	Gef. Ni	14,87

0,0946 g Subst. nahmen beim Überleiten von trocknem Ammoniak bei gewöhnl. Temp. 0,0228 g NH_3 auf, wobei sich die Farbe von gelbgrün nach hellviolett änderte.

Hexaammoniakat: Ber. NH_3-Zunahme 25,45 Gef. NH_3-Zunahme 24,10

5. Diaquo-diäthylendiamin-nickel-β-naphthoat,

$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2$

Das Nickelsalz der β-Naphthoesäure wird auf dem Wasserbad mit 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin erwärmt (molekulares Verhältnis der Komponenten 1 : 2). Es entsteht eine blauviolette Lösung, die abfiltriert und zur Krystallisation eingedampft wird. Hellviolette Nadeln, deren Farbton sich beim Entwässern vertieft. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag; erst beim Kochen bildet sich Nickelhydroxyd.

0,1223 g lufttr. Subst.: 0,0130 g Ni. — 0,2281 g lufttr. Subst. gaben bei 75° einen Gewichtsverlust von 0,0133 g.

Lufttrockenes Salz:	Ber. Ni	10,53	H_2O	6,47
	Gef. „	10,63	„	5,83

3,335 mg wasserfreie Subst.: 0,299 ccm N (17°, 772 mm).

Wasserfreies Salz:	Ber. N	10,76	Gef. N	10,72

6. Triäthylendiamin-nickel-β-naphthoat,

$[Ni\,en_3](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2, 2\,H_2O$

Man versetzt Nickel-β-naphthoat mit so viel 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz $3\,^1/_2$ Mol. Äthylendiamin kommen. Beim Erwärmen löst sich das Nickelsalz mit roter Farbe auf; die Lösung wird filtriert und sehr stark ein-

geengt. Abscheidung von roten Krystallen von prismatischem Habitus, die sich in Wasser außerordentlich leicht lösen; sie werden abgepreßt, mit ganz wenig Wasser angefeuchtet und auf Ton an der Luft getrocknet. Die wäßrige Lösung gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalilauge keine Fällung; beim Kochen Bildung von Nickelhydroxyd.

0,1050 g Subst.: 0,0100 g Ni. — 0,1160 g Subst.: 13,5 ccm N (23°, 760 mm). — 0,4866 g Subst. gaben über P_2O_5 0,0300 g H_2O ab.

Ber.	Ni 9,51	N 13,62	H_2O 5,84
Gef.	„ 9,50	„ 13,42	„ 6,16

7. Nickelbenzoat[1]), $Ni(O.CO.C_6H_5)_2, 3H_2O$

Man versetzt eine heiße, wäßrige Lösung von Natriumbenzoat mit einer heißen Nickelsulfatlösung (geringer Überschuß an Nickelsulfat) und läßt erkalten. Auf dem Boden des Gefäßes scheiden sich dann allmählich hellgrüne Krystallkrusten ab, deren Farbe beim Entwässern gelbgrün wird.

4,910 mg Subst.: 8,680 mg CO_2, 1,99 mg H_2O.

Trihydrat:	Ber. C 47,38	H 4,55	
	Gef. „ 48,21	„ 4,53	

Nach diesen Analysendaten war das analysierte Salz schon ein wenig verwittert.

8. Diaquo-diäthylendiamin-nickelbenzoat, $[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_5)_2$

Man gibt zu einer 10 prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung so viel Nickelbenzoat, daß auf 1 Mol. Salz nicht ganz 2 Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt, filtriert und engt die tiefblaue Lösung auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Aus der konz. wäßrigen Lösung scheiden sich große, blauviolette, dicke Tafeln ab, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,1474 g Subst.: 0,0190 g Ni. — 4,894 mg Subst.: 8,530 mg CO_2, 2,81 mg H_2O. — 3,252 mg Subst.: 0,3567 ccm N (17°, 746 mm). — 0,1859 g Subst. gaben bei 80° im Vakuum 0,0149 g H_2O ab. — 0,1703 g Subst. gaben im Vakuum bei gewöhnl. Temp. neben P_2O_5 0,0132 g H_2O ab.

Lufttrockenes Salz:

Ber.	Ni 12,85	N 12,27	C 47,29	H 6,62	H_2O 7,88
Gef.	„ 12,89	„ 12,67	„ 47,54	„ 6,43	„ 8,01 7,75

[1]) Fr. Ephraim [Ber. 51, 651 (1918)] beschreibt ein Hexahydrat.

9. Triäthylendiamin-nickelbenzoat,

$[Ni\,en_3](O.CO.C_6H_5)_2, 2H_2O$

Man erwärmt benzoesaures Nickel mit einer 10 prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung (molekulares Verhältnis von Salz zu Äthylendiamin $1 : 3^1/_4$), filtriert und engt das rote Filtrat auf dem Wasserbad weitgehend ein. Aus der konz. Lösung scheiden sich rote Krystalle von tafeligem bis prismatischem Habitus aus, die auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet werden. Sie sind in Wasser außerordentlich leicht löslich. Mit Kalilauge gibt die wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, erst beim Kochen bildet sich ein Niederschlag von Nickelhydroxyd. Beim Erhitzen wird neben Wasser Äthylendiamin abgegeben, so daß eine Wasserbestimmung durch Erwärmen nicht möglich ist.

0,2084 g Subst.: 0,0240 g Ni. — 4,911 mg Subst.: 0,7036 ccm N (16°, 746 mm). — 0,3795 g Subst. verloren bei gewöhnl. Temp. im Vakuum neben P_2O_5 0,0261 g H_2O.

Ber.	Ni 11,35	N 16,27	H_2O 7,08
Gef.	„ 11,52	„ 16,61	„ 6,88

10. Nickelanisat[1]), $Ni(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 3H_2O$

Man erhält dieses Salz durch doppelten Umsatz von Ammoniumanisat mit Nickelsulfat in heißer, wäßriger Lösung. Hellgrüne, prismatische Krystalle.

0,1562 g Subst.: 0,0217 g Ni.

Trihydrat: Ber. Ni 14,15 Gef. 13,90

11. Diaquo-diäthylendiamin-nickelanisat,

$[Ni\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 2H_2O$

Man versetzt Nickelanisat mit etwas weniger als der berechneten Menge einer 10 prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung und erwärmt auf dem Wasserbad. Es entsteht eine dunkelblaue Lösung, die man filtriert und zur Krystallisation einengt. Aus der höchstkonzentrierten Lösung scheiden sich blaue Nadeln ab, die spielend leicht löslich in Wasser sind. Sie werden auf Ton an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen auf 80° wird das Salz heller blau.

[1]) G. Borrella, Gazz. chim. ital. **15**, 304 (1885).

0,1986 g Subst.: 0,0209 g Ni. — 0,1119 g Subst.: 9,75 ccm N (19°, 752 mm). — 4,048 mg Subst.: 0,345 ccm N (18°, 755 mm). — 0,1226 g Subst. verloren bei 80° bis zur Gewichtskonstanz 0,0154 g H_2O.

Ber. Ni 10,61	N 10,13	H_2O 13,03
Gef. „ 10,52	„ 10,08, 9,93	„ 12,56

12. Triäthylendiamin-nickelanisat,

$[Ni\ en_3](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 2H_2O$

Man versetzt eine 10 prozent. wäßrige Äthylendiaminlösung mit so viel Nickelanisat, daß auf 1 Mol. Nickelsalz $3^1/_4$ Mol. Äthylendiamin kommen und erwärmt auf dem Wasserbad. Es bildet sich eine rosarote Lösung, die filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft wird. Aus der höchstkonzentrierten Lösung scheiden sich rote Krystalle aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Sie sind in Wasser spielend löslich. Die wäßrige Lösung gibt erst beim Erwärmen mit Kalilauge einen Niederschlag von Nickelhydroxyd.

0,1980 g Subst.: 0,0196 g Ni. — 3,469 mg Subst.: 0,439 ccm N (15°, 746 mm).

Ber. Ni 10,17	N 14,57	Gef. Ni 9,90	N 14,73

b) Kupfersalze

1. Kupfer-α-naphthoat, $Cu(O.CO.C_{10}H_7\,\alpha)_2, H_2O$

Zu einer sehr verdünnten, wäßrigen Lösung von Ammonium-α-naphthoat, die auf 1000 ccm Wasser 1 g Salz enthält, läßt man bei Siedehitze unter fortwährendem Rühren eine verdünnte, wäßrige, siedende Lösung von Kupferacetat (geringer Überschuß an Kupfersalz) langsam hinzufließen. Es entsteht sofort ein flockiger, hellgrüner Niederschlag, der beim Erkalten und Umrühren eine intensiv grasgrüne Farbe annimmt, körnig wird und sich gut absetzt. Man trocknet das Salz auf Ton. Grasgrünes, krystallinisches Pulver, das auch in siedendem Wasser fast unlöslich ist. In Pyridin löst es sich mit blauer Farbe; beim Verdunsten der Pyridinlösung hinterbleibt ein grüner, in Wasser unlöslicher Rückstand.

0,1678 g Subst.: 0,0254 g Cu. — 4,300 mg Subst.: 9,715 mg CO_2, 1,50 mg H_2O. — 0,2080 mg Subst. verloren bei 130° 0,0086 g H_2O.

Ber. Cu 15,02	C 62,32	H 3,81	H_2O 4,25
Gef. „ 15,13	„ 61,62	„ 3,90	„ 4,13

2. Diaquo-diäthylendiamin-kupfer-α-naphthoat,

$[Cu\ en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$

Man gibt zu 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin so viel Kupfer-α-naphthoat, daß auf 1 Mol. Kupfersalz $2\,^1/_4$ Mol. Äthylendiamin kommen, und erwärmt bis das Kupfersalz sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit aufgelöst hat. Dann dampft man auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Aus der konz. Lösung scheiden sich tiefviolettblaue Blättchen ab, die aus ganz wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Violette, glänzende, in Wasser spielend leicht lösliche Blättchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

4,500 mg lufttr. Subst.: 0,391 ccm N (20°, 762 mm). — 18,894 mg lufttr. Subst. verloren bei 100° (13 mm Druck) 1,159 mg H_2O.

Diaquosalz:	Ber. N	9,98	H_2O	6,41
	Gef. „	10,15	„	6,13

8,444 mg wasserfreies Salz: 0,757 ccm N (22°, 758 mm).

Wasserfreies Salz: Ber. N 10,65 Gef. N 10,36

3. Kupfer-β-naphthoat, $Cu(O.CO.C_{10}H_7\beta)_2$

Man gibt zu einer Lösung von 0,85 g Ammonium-β-naphthoat in 250 ccm Wasser 100 ccm 96 prozent. Alkohol, erhitzt zum Sieden und läßt eine siedende Lösung von 0,44 g Kupfersulfat in 20 ccm Wasser hinzufließen. Es scheidet sich dann sofort das Kupfersalz der β-Naphthalincarbonsäure als blaugrüner, krystallinischer Niederschlag ab, der auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Die Substanz ist fast wasserfrei; sie gibt beim Erhitzen in siedendem Toluol nur etwa 1,3 % H_2O ab.

0,1185 g wasserfreie Subst.: 0,0240 g CuO.

Ber. Cu 15,68 Gef. Cu 16,18

4. Diaquo-diäthylendiamin-kupfer-β-naphthoat,

$[Cu\ en_2(OH_2)_2](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2$, 1 u. $3H_2O$

Man löst 2 g Kupfer-β-naphthoat auf dem Wasserbad in der berechneten Menge 10prozent. wäßrigen Äthylendiamins, filtriert die dunkelblauviolette Flüssigkeit und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Aus der mäßig konz. Lösung scheiden sich beim Erkalten violettblaue Nadeln ab, die sich

aus Wasser gut umkrystallisieren lassen. Man trocknet das Salz auf Ton an der Luft; es enthält je nach der Darstellung 1 oder 3 „überschüssige" Moleküle H_2O. Ein Triäthylendiaminkupfersalz ließ sich nicht erhalten. Die violette, wäßrige Lösung des Diäthylendiaminsalzes gibt mit Schwefelwasserstoff sofort einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer. Auf Zusatz von Kalilauge wird die wäßrige Lösung blau, ohne daß eine Fällung erfolgt; auch beim Kochen bildet sich kein Kupferoxyd.

3,781 mg Subst.: 0,312 ccm N (16°, 750 mm). — 0,1262 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 85° 0,0111 g H_2O.

Monohydrat:	Ber. N 9,67		H_2O 9,32	
	Gef. „ 9,62		„ 8,80	

0,1514 g Subst.: 0,0154 g Cu. — 0,0626 g Subst. verloren bei 80° 0,0092 g H_2O.

Trihydrat:	Ber. Cu 10,33		H_2O 14,62	
	Gef. „ 10,17		„ 14,70	

3,178 mg wasserfreie Subst.: 0,290 ccm N (18°, 772 mm).

Entwässertes Salz: Ber. N 10,66 Gef. N 10,87

5. Kupferbenzoat[1], $Cu(O.CO.C_6H_5)_2, 3H_2O$

Man fügt zu einer heißen Lösung von 5 g Natriumbenzoat in 1500 ccm Wasser eine heiße, wäßrige Kupfersulfatlösung (geringer Überschuß an Kupfersalz). Es bildet sich sofort ein Niederschlag von basischem Kupfersalz, der abfiltriert wird. Das Filtrat gibt beim Erkalten große, hellblaue Krystallblättchen des gesuchten Salzes. Beim Entwässern ändert sich die Farbe des Salzes von hellblau nach grünstichig-blau.

4,978 mg Subst.: 8,485 g CO_2, 2,11 mg H_2O.

Ber. C 46,72 H 4,48 Gef. C 46,49 H 4,74

6. Diaquo-diäthylendiamin-kupferbenzoat, $[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_5)_2, 2H_2O$

Man löst Kupferbenzoat in der Wärme in so viel 10prozent. wäßrigem Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz $2^1/_2$ Mol. Äthylen-

[1] In der Literatur ist ein Dihydrat beschrieben; Sestini, Bull. Soc. chim. (2) **13**, 491 (1870); Pickering, Journ. chem. Soc., London **101**, 184 (1912).

diamin kommen, filtriert die dunkelblaue Flüssigkeit und dampft auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich allmählich lange, dunkelviolettblaue Nadeln aus, die abgesaugt, auf Ton vorgetrocknet und dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt werden. Das Salz läßt sich aus Wasser sehr gut umkrystallisieren. Die Krystalle enthalten insgesamt 4 Mol. Wasser, von denen zwei neben Chlorcalcium bei Zimmertemperatur leicht abgegeben werden.

0,2042 g Subst: 0,0257 g Cu. — 0,1519 g Subst. verloren bei 100° 0,0221 g H_2O. — 0,1978 g Subst. verloren bei gewöhnl. Temp. neben $CaCl_2$ 0,0152 g H_2O.

Lufttrocknes Salz:	Ber. Cu 12,78	$4H_2O$ 14,47	$2H_2O$ 7,24
	Gef. „ 12,59	„ 14,55	„ 7,68

3,454 mg Dihydrat: 0,376 ccm N (25°, 758 mm).

Dihydrat: Ber. N 12,14 Gef. N 12,45

7. Kupferanisat[1], $Cu(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 3H_2O$

Man gibt zu einer heißen, sehr stark verdünnten, wäßrigen Lösung von Ammoniumanisat eine heiße, wäßrige Kupfersulfatlösung, die einen geringen Überschuß an Kupfersalz enthält. Es bildet sich sofort ein Niederschlag von basischem Salz, der abfiltriert wird; aus dem Filtrat scheiden sich in 24 Stdn. große, hellblaue Blättchen des Kupfersalzes aus, die zur Befreiung von Benzoesäure mit Äther gewaschen werden.

3,440 mg Subst.: 5,775 mg CO_2, 1,44 mg H_2O. — 0,1113 g Subst.: 0,0166 g Cu.

Ber.	Cu 15,15	C 45,75	H 4,77
Gef.	„ 14,91	„ 45,79	„ 4,68

8. Diaquo-diäthylendiamin-kupferanisat, $[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$

Man gibt zu einer 10prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung die berechnete Menge Kupferanisat und erwärmt auf dem Wasserbad. Es entsteht eine tiefviolettblaue Lösung, die abfiltriert und zur Krystallisation eingedampft wird. Lange, violettblaue Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Trocknen auf Ton an der Luft.

---

[1]) G. Borrella, Gazz. chim. ital. 15, 304 (1885).

0,1108, 0,2219 g Subst.: 0,0134, 0,0266 g Cu. — 3,941 mg Subst.: 0,3665 ccm N (18°, 761 mm).

Ber. Cu 12,18 N 10,73 Gef. Cu 12,09, 11,98 N 10,92

c) Zinksalze

1. Zink-α-naphthoat, $Zn(O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$, $2H_2O$

Entsteht durch doppelten Umsatz von Ammonium-α-naphthoat mit Zinkchlorid in wäßriger Lösung. Es scheidet sich fast sofort ein wasserfreies Zinksalz in kleinen, farblosen Blättchen ab. Aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisiert allmählich ein Dihydrat in großen, farblosen Prismen aus. Sie werden auf Ton an der Luft getrocknet. Analysiert wurde das Hydrat.

0,2294 g Subst.: 0,0848 g $ZnSO_4$. — 0,2514 g Subst. verloren bei 130° 0,0206 g H_2O.

Dihydrat: Ber. Zn 14,73 H_2O 8,12
Gef. „ 14,97 „ 8,19

0,2788 g wasserfreies Salz nahmen im trocknen Ammoniakstrom bei gewöhnl. Temp. 0,0484 g NH_3 auf.

Tetraammoniakat: Ber. NH_3-Zunahme 16,69 Gef. NH_3-Zunahme 17,36

2. Triäthylendiamin-zink-α-naphthoat, $[Zn\ en_3](O.CO.C_{10}H_7\alpha)_2$

Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von Zink-α-naphthoat eine 10prozent., wäßrige Lösung von Äthylendiamin (Molekularverhältnis der Komponenten $1:3^1/_2$), filtriert und dampft das Filtrat weitgehend ein. Aus der höchst konzentrierten Lösung scheidet sich allmählich das äthylendiaminhaltige Salz in farblosen Nadeln aus, die abgesaugt und neben Chlorcalcium getrocknet werden. Das Salz ist wasserfrei; über Phosphorpentoxyd im Vakuum tritt nur eine geringfügige Gewichtsabnahme ein.

0,2104 g Subst.: 0,0238 g Zn. — 0,0911 g Subst.: 11,1 ccm N (20°, 770 mm). — 4,586 mg Subst: 0,578 ccm N (19°, 761 mm).

Ber. Zn 11,13 N 14,31 Gef. Zn 11,31 N 14,38, 14,75

3. Zink-β-naphthoat, $Zn(O.CO.C_{10}H_7\beta)_2$

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 2 g Ammonium-β-naphthoat in 500 ccm Wasser eine siedende wäßrige Zink-

sulfatlösung. Es bildet sich sofort ein farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag, der aus kleinen Blättchen besteht. Das Salz krystallisiert wasserfrei. Beim Erhitzen auf 130° findet nur eine ganz geringfügige Gewichtsabnahme statt.

0,0502 g Subst.: 0,0200 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 16,05 Gef. Zn 16,18

4. Triäthylendiamin-zink-β-naphthoat, $[Zn\,en_3](O.CO.C_{10}H_7\,\beta)_2$, $2H_2O$

Man gibt zum Zinksalz der α-Naphthoesäure so viel 10prozent., wäßriges Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz stark 3 Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt bis Lösung eingetreten ist, filtriert und dampft das Filtrat weitgehend ein. Aus der hochkonzentrierten Lösung scheiden sich farblose Nadeln aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden.

0,1974, 0,2675 g Subst.: 0,0202, 0,0277 g Zn. — 0,1146 g Subst.: 13,5 ccm N (21°, 760 mm).

Ber. Zn 10,46 N 13,48 Gef. Zn 10,23, 10,25 N 13,68

5. Triäthylendiamin-zinkbenzoat, $[Zn\,en_3](O.CO.C_6H_5)_2$, $2H_2O$

Man löst Zinkbenzoat auf dem Wasserbad in 10prozent. wäßrigem Äthylendiamin (Molekularverhältnis der Komponenten $1:3^1/_2$), filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Aus der stark konz. Lösung scheiden sich farblose, prismatische Krystalle aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden.

0,1742 g Subst: 0,0212 g Zn. — 5,954 mg Subst.: 0,821 ccm N (18°, 746 mm). — 0,1222 g Subst. verloren im Vakuum bei 55° 0,0090 g H_2O.

Ber. Zn 12,48 N 16,05 H_2O 6,88
Gef. „ 12,17 „ 15,88 „ 7,36

6. Zinkanisat[1], $Zn(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$, $3H_2O$

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Ammoniumanisat in 75 ccm Wasser 25 ccm einer 10prozent. wäßrigen Chlorammoniumlösung, erwärmt zum Sieden, versetzt mit einer heißen Lösung von Zinkchlorid (geringer Überschuß an Zinksalz), rührt um und läßt zur Krystallisation stehen. Im Laufe von 24 Stdn.

[1]) Vgl. hierzu G. Borrella, Gazz. chim. ital. 15, 304 (1885).

scheiden sich farblose Blättchen aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,1275 g Subst.: 0,0492 g $ZnSO_4$. — 12,984 mg Subst. verloren neben P_2O_5 in siedendem Toluol im Vakuum 1,720 mg H_2O.

Ber. Zn 15,52 H_2O 12,82 Gef. Zn 15,62 H_2O 13,25

7. Diaquo-diäthylendiamin-zinkanisat,

$[Zn\ en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2$

Man gibt zu einer 10prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung so viel Zinkanisat, daß auf 1 Mol. Salz $3^1/_4$ Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt bis alles Salz gelöst ist, filtriert und engt das Filtrat stark ein. Aus der konz. Lösung scheiden sich farblose Täfelchen aus, die abgesaugt und kurze Zeit auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet werden.

0,2446 g Subst.: 0,0297 g Zn. — 4,352 mg Subst.: 0,412 ccm N (17°, 738 mm).

Ber. Zn 12,49 N 10,70 Gef. Zn 12,14 N 10,82

d) Cadmiumsalze

1. Cadmium-α-naphthoat, $Cd(O.CO.C_{10}H_7\,\alpha)_2$, $3H_2O$

Man leitet so lange trocknes Ammoniak über α-Naphthoesäure, bis alle Säure in Ammoniumsalz übergegangen ist, löst 2 g des Salzes in 200 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Cadmiumchlorid hinzu, filtriert und dampft bis zur Krystallisation auf dem Wasserbad ein. Es scheiden sich farblose Blättchen aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,2563 g Subst.: 0,1028 g $CdSO_4$. — 0,2971, 0,2563 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0305, 0,0255 g H_2O.

Ber. Cd 22,10 H_2O 10,62 Gef. Cd 21,62 H_2O 10,27, 9,95

2. Cadmium-β-naphthoat, $Cd(O.CO.C_{10}H_7\,\beta)_2$

Doppelter Umsatz von Ammonium-β-naphthoat mit Cadmiumchlorid in heißer, wäßriger Lösung; farblose, wasserfreie Blättchen.

0,1207 g Subst.: 0,0553 g $CdSO_4$.

Ber. Cd 24,72 Gef. Cd 24,70

3. Triäthylendiamin-cadmium-β-naphthoat,

$[Cd\,en_3](O.CO.C_{10}H_7\beta)_2, 2H_2O$

Man behandelt Cadmium-β-naphthoat in heißer, wäßriger Lösung mit 10prozent., wäßrigem Äthylendiamin (Molekularverhältnis der Komponenten 1 : $3^1/_4$), filtriert und engt weitgehend bis zur Sirupdicke ein. Es scheiden sich aus der sirupösen Lösung farblose Nadeln aus, die gut abgepreßt und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,0936 g Subst. verloren im Vakuum neben P_2O_5 0,0054 g H_2O.

Hydrat: Ber. H_2O 5,37 Gef. H_2O 5,77

5,105 mg Subst.: 1,627 mg $CdSO_4$. — 3,297 mg Subst.: 0,367 ccm N (20°, 755 mm).

Wasserfreies Salz:	Ber. Cd 17,72	N 13,21
	Gef. „ 17,20	„ 12,90

Cd : N = 1 : 6,02

4. Triäthylendiamin-cadmiumbenzoat

$[Cd\,en_3](O.CO.C_6H_5)_2, 2H_2O$

Man gibt zu einer 10prozent. wäßrigen Äthylendiaminlösung so viel neutrales Cadmiumbenzoat, daß auf 1 Mol. Cadmiumsalz stark 3 Mol. Äthylendiamin kommen, erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Lösung des Salzes, filtriert und engt die Lösung ein. Aus der mäßig konz. Lösung scheiden sich lange Nadeln des Komplexsalzes aus, die aus Wasser umkrystallisiert und dann auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,2054 g Subst.: 0,0405 g Cd. — 0,0999 g Subst.: 12,3 ccm N (19°, 770 mm). — 4,047 mg Subst.: 0,508 ccm N (17°, 747 mm). — 0,1948 g Subst. verloren im Vakuum bei 80° 0,0130 g H_2O.

Ber. Cd 19,72	N 14,73	H_2O 6,33
Gef. „ 19,72	„ 14,58, 14,51	„ 6,67

5. Cadmiumanisat[1]), $3Cd(O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, 4H_2O$

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 2 g Ammoniumanisat in 200 ccm Wasser nach Zusatz von 20 ccm einer 10 proz. Chlorammoniumlösung eine siedende, wäßrige Lösung von Cadmiumchlorid (geringer Überschuß an Cadmiumsalz). Es

[1]) G. Borrella, Gazz. chim. ital. **15**, 304 (1885) beschreibt ein „Trihydrat".

entsteht sofort ein feinkrystallinischer Niederschlag, der entfernt wird; aus dem Filtrat scheiden sich allmählich große, glänzende Blättchen aus, die abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Diese Blättchen wurden analysiert. Die Analyse stimmt am besten auf ein Salz mit $1^1/_3$ Mol. H_2O.

0,1746 g Subst.: 0,0822 g $CdSO_4$. — 4,923 mg Subst.: 7,970 mg CO_2, 1,69 mg H_2O.

Ber.	Cd 25,64	C 43,79	H 3,83
Gef.	„ 25,38	„ 44,15	„ 3,84

6. Diaquo-diäthylendiamin-cadmiumanisat,

$[Cd\ en_2(OH_2)_2](O.CO.C_6H_4.OCH_3)_2, {}^1/_2H_2O$

Man gibt in der Wärme zu Cadmiumanisat so viel 10 proz. wäßriges Äthylendiamin, daß auf 1 Mol. Salz $3^1/_4$ Mol. Äthylendiamin kommen, filtriert die farblose Flüssigkeit und engt zur Krystallisation ein. Es scheiden sich farblose Prismen aus, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Sie werden aus wenig Wasser umkrystallisiert und auf Ton an der Luft getrocknet.

0,1410 g Subst.: 0,0508 g $CdSO_4$. — 4,342 mg Subst.: 1,590 mg $CdSO_4$. — 0,3571 g Subst. verloren in siedendem Benzol neben P_2O_5 (im Vakuum) 0,0259 g H_2O.

Wasserhaltiges Salz:	Ber. Cd 19,42		H_2O 7,77
	Gef. „ 19,43	19,75	„ 7,25

3,319 mg wasserfreie Subst.: 0,298 ccm N (22°, 756 mm).

Wasserfreies Salz:	Ber. N 10,48	Gef. N 10,35

Bonn, Chemisches Institut, Februar 1933.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden, II

Von **P. Pfeiffer** und **W. Praetorius**

(Eingegangen am 8. März 1933)

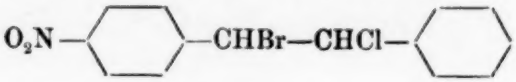
Von P. Pfeiffer und B. Eistert[1]) liegt eine systematische Untersuchung über den Austausch von Brom durch Chlor in den Bromiden der Stilbenreihe vor. Sie verwandten als Austauschmittel Zinntetrachlorid und als Lösungsmittel Benzol, um so ein homogenes System zu haben. Das wesentliche Ergebnis der Arbeit besteht in der Feststellung, daß eine p-ständige Nitrogruppe die Bindung des Bromatoms in der dem substituierten Benzolkern benachbarten CHBr-Gruppe stabilisiert, und daß ein p-ständiges Methoxyl diese Bindung auflockert. Auf Grund dieser Tatsache war es möglich, mehrere Chloridbromide der Stilbenreihe darzustellen.

Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an die Pfeiffer-Eistertsche an. Statt Zinntetrachlorid wurde von uns als Austauschmittel aber Quecksilberchlorid gewählt. Es bot sich so die Möglichkeit festzustellen, inwieweit die von Pfeiffer und Eistert aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten unabhängig vom angewandten Reagens sind; auch ließ sich jetzt die Ersatzreaktion außer bei den Bromiden der Stilbenreihe auch bei den Bromiden der Zimtsäurereihe studieren und so ein Einblick in die Wirkung der Carboxylgruppe gewinnen.

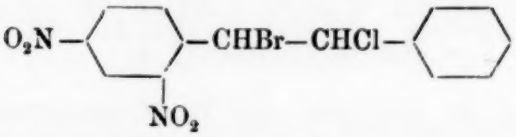
Stilbenbromid und seine Nitroderivate verhalten sich gegen Quecksilberchlorid genau so wie gegen Zinntetrachlorid. Wiederum konstatieren wir eine stabilisierende Wirkung der p-ständigen Nitrogruppe auf die Bindung des Bromatoms der benachbarten CHBr-Gruppe. So lassen sich zwar im Stilben-

[1]) Dies. Journ. [2] **124**, 168 (1930).

bromid mit Hilfe von $HgCl_2$ beide Bromatome durch Chloratome ersetzen; beim 4-Nitrostilbenbromid und beim 2,4-Dinitrostilbenbromid kommt man aber zu den schon von Pfeiffer und Eistert beschriebenen Chloridbromiden:

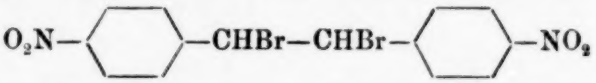


und



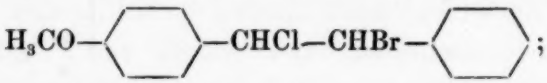
von denen das Chloridbromid des Dinitrostilbens in zwei asymmetrieisomeren Formen auftritt, als α-Form vom Schmelzpunkt 159,5—160,5 und β-Form vom Schmp. 149—150°. Der partielle Ersatz von Brom durch Chlor ist also in der Dinitroreihe mit einer teilweisen sterischen Umlagerung verknüpft.

Daß 4,4'-Dinitrostilbenbromid,



überhaupt nicht mit $HgCl_2$ reagiert, war nach diesen Erfahrungen zu erwarten.

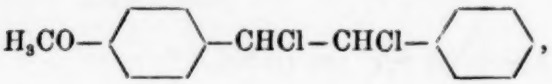
Beim 4-Methoxystilbenbromid erhielten wir erst dann eine glatte Ersatzreaktion, als wir $HgCl_2$ in Dioxanlösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließen. Es entstand so das bisher noch unbekannte Chloridbromid:



; Schmp. 168—169°.

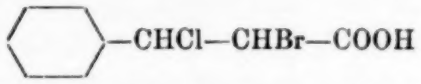
Daß bei diesem Dibromid die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzt, während man beim Stilbenbromid höhere Temperaturen anwenden muß, ist auf die reaktionsfördernde Wirkung des Methoxyls zurückzuführen, die wir ja von den $SnCl_4$-Reaktionen her schon kennen.

Erwärmt man die Dioxanlösung des 4-Methoxystilbenbromids mit $HgCl_2$, so ergreift der Substitutionsprozeß auch das zweite Bromatom; doch kommt man so nicht zu reinem Dichlorid



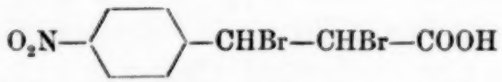
dessen Darstellung uns aber durch Einwirkung der berechneten Menge Chlor auf 4-Methoxystilben gelang; es schmilzt bei 148—149°.

Von den Bromiden der Zimtsäurereihe untersuchten wir zunächst das Zimtsäuredibromid vom Schmp. 195—196°. Ob wir nun $HgCl_2$ auf dieses Dibromid in siedendem Aceton oder in siedendem Eisessig einwirken ließen, stets erhielten wir ein Chloridbromid vom Schmp. 183—184°, dem wir unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Stilbendibromid unter analogen Bedingungen in Stilbendichlorid übergeht, die Formel

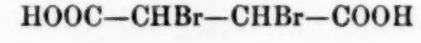


geben müssen. Die Carboxylgruppe wirkt also in ähnlicher Weise stabilisierend auf die Bindung des benachbarten Bromatoms ein wie der Nitrophenylrest.

Es ist daher begreiflich, daß das Dibromid der p-Nitrozimtsäure

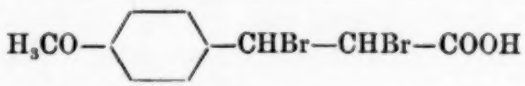


überhaupt nicht mit $HgCl_2$ reagiert, und daß auch die beiden stereoisomeren Dibrombernsteinsäuren (meso- und d,l-Form)

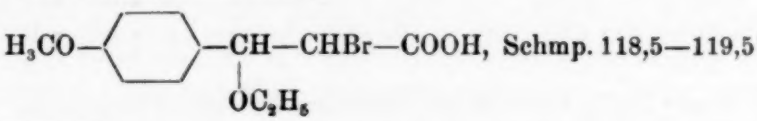


keine Tendenz zum Austausch von Brom durch Chlor zeigen.

Unsere Versuche im 4-Methoxyzimtsäuredibromid



die Bromatome durch Chloratome auszutauschen, ergaben mit Dioxan als Lösungsmittel kein glattes Resultat.[1]) Als wir nun Dioxan durch Alkohol ersetzten, erhielten wir zwar ein neues Produkt; es lag aber kein Chloridbromid oder Dichlorid, sondern die Äthoxyverbindung



Schmp. 118,5—119,5°

[1]) Das reine Dichlorid der Reihe wurde aus der 4-Methoxyzimtsäure mit der berechneten Menge Chlor erhalten; Schmp. 133—134°.

vor, so daß ein Bromatom durch den Äthoxylrest ausgetauscht worden war; $HgCl_2$ hatte hierbei lediglich katalytisch gewirkt.[1]) Da Zimtsäuredibromid eine solche Ersatzreaktion nicht zeigt, so müssen wir entsprechend unserer Formulierung annehmen, daß sich in der äthoxylhaltigen Säure das Äthoxyl an der dem Methoxyphenylrest benachbarten CH-Gruppe befindet.

Schon vor längerer Zeit hat A. Werner[2]) ähnliche Beobachtungen in der ortho-Methoxyzimtsäurereihe gemacht.

In einigen weiteren Versuchen bemühten wir uns, in unseren Dibromiden die Bromatome durch Einwirkung von Natriumjodid und Lithiumjodid ganz oder teilweise durch Jodatome zu ersetzen. Wir erhielten aber stets neben elementarem Jod freie Stilbene, ganz in Übereinstimmung mit den Resultaten, die von Finkelstein[3]) und van Duin[4]) erzielt worden sind. Vor allem fanden wir, daß weder die Nitrophenyl-, noch die Carboxylgruppe bei den Reaktionen mit NaJ und LiJ schützend auf die benachbarte CHBr-Gruppe wirkt, während doch der Ersatz von Brom durch Chlor mit Hilfe von $HgCl_2$ und $SnCl_4$ durch diese Gruppen verhindert wird.

Versuchsteil

1. Einwirkung von $HgCl_2$ auf Stilbendibromid

Kocht man eine Chloroformlösung von Stilbendibromid (Schmp. 236°) eine halbe oder 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit einer Acetonlösung von $HgCl_2$, so findet nur ein partieller Ersatz von Brom durch Chlor statt. Nach 6stündigem Kochen des Lösungsgemisches ist die Reaktion fast beendet. Reines Stilbendichlorid wird folgendermaßen erhalten: Man kocht eine Lösung von 1 g Stilbendibromid und 3,2 g $HgCl_2$ in 60 ccm Chloroform + 40 ccm Aceton 11 Stunden lang am Rückflußkühler, schüttelt das Reaktionsgemisch zweimal mit einer wäßrigen Kochsalzlösung gut durch (zur Entfernung von $HgCl_2$), hebt die Chloroformschicht ab, trocknet sie mit Chlor-

[1]) Ohne $HgCl_2$ verläuft die Reaktion bedeutend langsamer.
[2]) Ber. **39**, 31 (1906).
[3]) Ber. **43**, 1530 (1910).
[4]) Rec. **45**, 345 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, I, 3520.

calcium, dampft sie auf dem Wasserbad ein, preßt den Rückstand auf Ton ab und krystallisiert ihn aus Benzol um. Schmelzpunkt der farblosen Nadeln 190,5—191°; Schmelzpunkt der Mischprobe mit Stilbenchlorid (vom Schmp. 189—190°) 190°. Ausbeute schlecht.

In siedendem Eisessig ist die Ersatzreaktion schon nach 2 Stunden beendet. Aus 0,5 g Dibromid wurden mit 1,6 g $HgCl_2$ 0,15 g Dichlorid erhalten.

2. Einwirkung von $HgCl_2$ auf 4-Nitrostilbendibromid

Man erhitzt eine Lösung von 0,5 g Nitrostilbenbromid (Schmp. 205—205,5°) mit 1,4 g $HgCl_2$ in 25 ccm Aceton 6 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden und gießt die braune Lösung nach dem Erkalten in eine wäßrige Kochsalzlösung. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus (0,3 g), der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 180—181°. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn die Versuchsdauer auf 11 Stunden ausgedehnt wird. Es liegt das Chloridbromid $O_2N.C_6H_4.CHBr.CHCl.C_6H_5$ vor.[1])

4,712 mg Subst.: 8,580 mg CO_2, 1,40 mg H_2O. — 3,451 mg Subst.: 1,151 mg Halogen.

$C_{14}H_{11}O_2NClBr$	Ber. C 49,35	H 3,26	Halogen 33,89
	Gef. „ 49,66	„ 3,32	„ 33,35

3. Einwirkung von $HgCl_2$ auf 2,4-Dinitrostilbendibromid

Zur Darstellung der α- und β-Form des Chloridbromids $(O_2N)_2C_6H_3.CHBr.CHCl.C_6H_5$ verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Man kocht eine Lösung von 1 g Dibromid (Schmp. 183°) und 2,6 g $HgCl_2$ in 60 ccm Eisessig 40 Minuten lang am Rückflußkühler, gießt die noch warme Eisessiglösung unter Umrühren in wäßrige Kochsalzlösung und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Man erhält so nebeneinander warzenförmige Krystalle und Nadeln, die mit Hilfe einer Pinzette mechanisch voneinander getrennt werden. Nach 4maligem Umkrystallisieren aus ganz wenig Eisessig (0,13 g aus 0,1 bis

[1]) Vgl. P. Pfeiffer u. B. Eistert, dies. Journ. [2] 124, 175 (1930).

0,2 ccm) waren die warzenförmigen Krystalle rein. Sie schmolzen dann bei 159,5—160,5°. Im Gemisch mit dem α-2,4-Chloridbromid vom Schmp. 160,5—161,5° von Pfeiffer und Eistert[1]) lag der Schmelzpunkt bei 160—161°. Die warzenförmigen Krystalle sind also identisch mit dem Pfeiffer-Eistertschen α-Chloridbromid.

In den nadelförmigen Krystallen liegt das Pfeiffer-Eistertsche β-Chloridbromid vor. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen sie konstant bei 149 bis 150,5°; ihre Mischprobe mit dem β-Chloridbromid vom Schmelzpunkt 150,5—151,5° schmolz bei 150—150,5°.

Wird die Versuchsdauer verlängert, so erhält man neben wenig α-Chloridbromid klebrige Zersetzungsprodukte, deren Reinigung nicht gelang.

4. Einwirkung von $HgCl_2$ auf 4,4′-Dinitrostilbenbromid

Eine Aufschlämmung von 0,5 g 4,4′-Dinitrostilbendibromid (Schmp. unter Zers. 285—288°) in 25 ccm Eisessig wurde mit 1,3 g $HgCl_2$ versetzt und dann 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Äthylenbromid umkrystallisiert. Fast farblose Krystalle, die bei 286—288° unter Zers. schmolzen und im Gemisch mit reinem Dibromid keine Depression zeigten. Ein Umsatz hatte nicht stattgefunden.

5. Einwirkung von $HgCl_2$ auf 4-Methoxystilbendibromid

Beim Umsatz des Dibromids (Schmp. unter Zers. 186–188°) mit $HgCl_2$ in siedendem Benzol, und in kaltem oder siedendem Chloroform + Aceton entstanden stets Öle, die nicht zum Erstarren zu bringen waren. Ein faßbares Reaktionsprodukt wurde erst erhalten, als mit reinem Dioxan als Lösungsmittel gearbeitet wurde.

Zu der heißen Lösung von 0,5 g Dibromid in 25 ccm Dioxan wurde die heiße Lösung von 1,5 g $HgCl_2$ in 18 ccm Dioxan gegeben, und das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach Beendigung des

[1]) A. a. O.

Versuchs wurde vom Gemisch von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ abfiltriert, das Filtrat mit Äther verdünnt, dann gründlich mit einer wäßrigen Kochsalzlösung durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieben feine, farblose Nädelchen (0,4 g), welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff unter Gasentwicklung und dunkler Färbung konstant bei 168—169° schmolzen. Es lag das Chloridbromid $H_3CO.C_6H_4.CHCl.CHBr.C_6H_5$ vor.

3,370 mg Subst.: 1,212 mg Halogen.

Ber. Halogen 35,47 Gef. Halogen 35,96

Für das Dibromid berechnen sich 48,7 % Halogen.

Als unter sonst gleichen Bedingungen das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, entstand ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 152,5—153,5° schmolz und sich als Gemisch von Dichlorid und Chloridbromid erwies. Es gab mit einem nicht ganz analysenreinen Dichlorid von Pfeiffer und Eistert vom Schmp. 150,5—151,5° keine Depression und zeigte einen Halogengehalt von 30,88 %, während sich für reines Dichlorid 25,24 % Chlor berechnen.

Reines Dichlorid wurde folgendermaßen erhalten: In die heiße Tetrachlorkohlenstofflösung des 4-Methoxystilbens (4,3 g in 75 ccm CCl_4) wurde etwas mehr als die berechnete Menge Chlor eingeleitet[1]), erhalten aus Kaliumpermanganat und rauchender Salzsäure. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff oder auch aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Dichlorids liegt bei 148—149°, also etwas tiefer als der des obigen Dichlorids, welches noch Chloridbromid beigemischt enthält.

3,501 mg Subst.: 0,896 mg Cl.

Ber. Cl 25,24 Gef. Cl 25,59

6. Einwirkung von $HgCl_2$ auf Zimtsäuredibromid

Bei $^1/_2$ stündigem Kochen einer Lösung von Dibromid (Schmp. 195—196°) und $HgCl_2$ in Aceton fand kein Austausch

[1]) Überschuß von 10 %.

von Br durch Cl statt. Beim Aufarbeiten resultierte unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 195—196°. Auf folgendem Wege wurde das Ziel erreicht:

Eine Lösung von 0,5 g Dibromid und 1,6 g $HgCl_2$ in 60 ccm Eisessig wurde 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, und die schwach gelbliche Lösung nach dem Erkalten in eine wäßrige Kochsalzlösung gegossen. Dann wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb eine ölige Masse, die nach dem Erstarren auf Ton abgepreßt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Toluol schmolz das farblose, krystallinische Reaktionsprodukt unter Gasentwicklung bei 183—184°. Es lag das Chloridbromid $C_6H_5.CHCl.CHBr.COOH$ vor.

3,869 mg Subst.: 5,900 mg CO_2, 1,12 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 1,420 mg Halogen.

$C_9H_8O_2ClBr$	Ber. C 41,00	H 3,06	Halogen 43,81
	Gef. „ 41,59	„ 3,24	„ 43,16

Auch bei längerer Reaktionsdauer (6 bzw. 8 Stunden) entstand kein Dichlorid; es wurde stets das Chloridbromid vom Schmp. 183—184° erhalten.

7. Einwirkung von $HgCl_2$ auf 4-Nitrozimtsäuredibromid

4-Nitrozimtsäuredibromid (Schmp. 213—214°) reagiert nicht mit $HgCl_2$. Bei 4stündigem Kochen einer Acetonlösung von Dibromid mit $HgCl_2$ trat kein Ersatz von Br durch Cl ein; selbst nach 8stündigem Sieden einer Eisessiglösung von Dibromid und $HgCl_2$ wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

8. Einwirkung von $HgCl_2$ auf 4-Methoxyzimtsäuredibromid

Umsatz in alkoholischer Lösung

Eine Lösung von 1 g Dibromid (Schmp. 159—160°; ber. Br 47,30, gef. Br 47,22) in 15 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 3,2 g $HgCl_2$ 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Dann wurde eine wäßrige Kochsalzlösung hinzugegeben und ausgeäthert. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand (0,7 g), der zum Teil aus Ligroin, zum

Teil aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Aus Ligroin: farblose Krystalle vom Schmp. 118,5—119,5° (Probe I); aus Tetrachlorkohlenstoff: farblose Krystalle vom Schmp. 116 bis 118° (Probe II). Nach der Analyse lag die Säure

$$CH_3O.C_6H_4.CH(OC_2H_5).CHBr.COOH$$

vor.

Probe I. 3,327 mg Subst.: 0,877 mg Halogen.

Probe II. 3,237 mg Subst.: 0,867 mg Halogen. — 9,208 mg Subst.: 5,760 mg AgBr. — 4,944 mg Subst.: 8,520 mg CO_2, 2,21 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}O_4Br$	Ber. C 47,52	H 4,99	Br 26,40		
	Gef. „ 47,00	„ 5,00	„ 26,36	26,78	26,62
			I	II	

Läßt man bei der Einwirkung von Alkohol auf Methoxyzimtsäuredibromid $HgCl_2$ fort, so muß man die Versuchsdauer auf etwa 8 Stunden ausdehnen, um den Ersatz eines Bromatoms durch die Äthoxygruppe zu erreichen. $HgCl_2$ übt also eine positiv katalytische Wirkung auf den Substitutionsvorgang aus.

In methoxylfreiem Zimtsäuredibromid läßt sich auf die geschilderte Weise kein Br-Atom durch OC_2H_5 ersetzen.

Umsatz in Dioxanlösung

Die noch warme Lösung von 1,6 g $HgCl_2$ in 50 ccm reinem Dioxan wurde mit 0,5 g Dibromid versetzt und dann das Ganze 8 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, die Lösung mit wäßrigem Kochsalz ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand (0,2—0,25 g), der auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes schwankte bei den einzelnen Krystallisationsproben und lag durchschnittlich bei etwa 136—144°. Nach der Analyse war weitgehender Ersatz von Br durch Cl eingetreten.

3,022 mg Subst.: 0,922 mg Halogen; gef. 30,51% Halogen.

Für ein Chloridbromid würden sich 39,32%, für ein Dichlorid 28,48% Halogen berechnen; es lag also ein Gemisch vor.

Darstellung des reinen Dichlorids

Man schlämmt 3,6 g 4-Methoxyzimtsäure in 50 ccm Chloroform auf und leitet etwas mehr als die berechnete Menge Chlor ein (10prozent. Überschuß). Die Säure löst sich allmählich auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein öliger Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrt. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 133—134° unter Aufschäumen.

2,918 mg Subst.: 0,822 mg Cl.

$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ Ber. Cl 28,48 Gef. Cl 28,17

9. Einwirkung von $HgCl_2$ auf meso- und d,l-Dibrombernsteinsäure [1])

Die meso-Dibrombernsteinsäure wurde aus Fumarsäure und Brom erhalten.[2]) Schmelzpunkt der Säure im geschlossenen Röhrchen unter Gasentwicklung und Gelbfärbung 248°. Die Analyse ergab einen Gehalt an Brom von 56,66%; der theoretische Wert ist 57,94%.

Zur Darstellung der d,l-Dibrombernsteinsäure wurde Maleinsäure mit Brom behandelt.[3]) Schmelzpunkt der Säure im geschlossenen Röhrchen 166—167°.

Eine Lösung von 0,5 g meso-Dibrombernsteinsäure und 2 g $HgCl_2$ in 25 ccm Alkohol wurde 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und dann wie üblich aufgearbeitet. Das rohe Reaktionsprodukt (0,35 g) wurde aus Aceton umkrystallisiert, dann aus Acetonlösung mit Petroläther umgefällt. Es schmolz unter Zersetzung bei 237—242°; eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte den Schmp. 244—248°. Es lag also unveränderte Dibrombernsteinsäure vor.

3,269 mg Subst.: 1,836 mg Br.

Gef. Br 56,16 (Br-Gehalt des Ausgangsproduktes 56,66%)

Als eine Lösung von 0,5 g d,l-Dibrombernsteinsäure und 2 g $HgCl_2$ in 40 ccm Dioxan $4^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, trat kein Ersatz von Br durch Cl ein.

---

[1]) α- und β-Dibrombuttersäure reagieren in siedender Acetonlösung nicht mit $HgCl_2$.

[2]) L. Eichelberger, Am. 48, 1321 (1926).

[3]) A. Mc Kenzie, Journ. chem. Soc., London 101, 1196 (1912).

Aus der Reaktionsmasse ließ sich nur unveränderte Säure isolieren.

10. Einwirkung von LiBr auf organische Dichloride

Es wurde das Verhalten von Stilbendichlorid, 4-Nitrostilbendichlorid und 2,4-Dinitrostilbendichlorid gegen Lithiumbromid untersucht.

Als die Lösung von 0,5 g Stilbendichlorid (Schmp. 190 bis 190,5°) und 0,7 g wasserfreiem Lithiumbromid in 50 ccm Alkohol 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde, erfolgte kein Umsatz. Der Schmelzpunkt des isolierten Produktes lag bei 190,5—191°; mit reinem Dichlorid vom Schmelzpunkt 190—190,5° trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Ebensowenig konnte ein Umsatzprodukt isoliert werden, als das Reaktionsgemisch im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt wurde. Das Dichlorid blieb auch dann unverändert, als es mit Lithiumbromid 3 Stunden lang im Bombenrohr in Acetonlösung auf 200° erwärmt wurde.

4-Nitrostilbendichlorid (Schmp. 148—149°) gab mit Lithiumbromid ebenfalls kein Dibromid, weder beim Kochen der alkoholischen Lösung (eintägige Versuchsdauer) noch beim Kochen der Lösung in Isobutanol oder Cyclohexanol. Es wurde stets das unveränderte Dichlorid zurückerhalten.

Auch 2,4-Dinitrostilbendichlorid (Schmp. 172°) erwies sich als indifferent gegen Lithiumbromid. Wenigstens konnte in siedendem Alkohol (Versuchsdauer 1 Tag) kein Umsatz erzielt werden.

11. Einwirkung von LiJ auf organische Dichloride und Dibromide

Von organischen Dihalogeniden kamen Stilbendichlorid, Stilbendibromid, 4-Nitrostilbendibromid und 2,4-Dinitrostilbendibromid zur Reaktion.

Näher geschildert sei zunächst das Verhalten von Lithiumjodid gegen Stilbendichlorid. Eine Lösung von 0,5 g Dichlorid (Schmp. 189,5—190,5°) und 1,1 g LiJ in 75 ccm Alkohol wurde 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich in einer Ausbeute von 0,45 g lange, farblose Nadeln aus, die bei 191—191,5° schmolzen und sich als

unverändertes Dichlorid erwiesen. Auch die Mutterlauge enthielt nur unverändertes Ausgangsmaterial. Nunmehr wurde eine Lösung von 0,5 g Dichlorid und 1,1 g LiJ in 25 ccm Alkohol 3 Stunden lang im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Beim Abdampfen des Reaktionsgemisches hinterblieb ein öliger Rückstand, der bald erstarrte und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurden so farblose Krystalle vom Schmp. 123–124° erhalten, die aus reinem Stilben bestanden, dessen Schmelzpunkt bei 124° liegt; eine Mischprobe von Stilben und unserem Reaktionsprodukt gab keine Depression.

Aus Stilbendibromid (Schmp. 230°) wurde mit Lithiumjodid ebenfalls freies Stilben erhalten, sowohl in Alkohollösung bei 150°, wie auch in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur.

Beim 4-Nitrostilbendibromid (Schmp. 205—205,5°) wurde die Reaktion mit Lithiumjodid in siedendem Aceton durchgeführt. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Reaktionsproduktes (lange, gelbe Nadeln) lag bei 156°, stimmte also mit dem des 4-Nitrostilbens (Schmp. 155°) überein; ein Gemisch beider Substanzen gab keine Depression.

Aus 2,4-Dinitrostilbendibromid (Schmp. 183°) wird mit Lithiumjodid geradezu quantitativ Dinitrostilben erhalten. Man braucht die Lösung von 0,5 g Dibromid und 0,6 g Lithiumjodid in 20 ccm Aceton nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, dann ist der Umsatz schon beendet. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Dinitrostilbens lag in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 140°; eine Mischprobe des Reaktionsproduktes und des auf die übliche Weise dargestellten Dinitrostilbens gab keine Depression.

12. Einwirkung von NaJ auf organische Dichloride und Dibromide

Wir ließen wasserfreies Natriumjodid auf Stilbendichlorid, Stilbendibromid, 2,4-Dinitrostilbendibromid, 4,4'-Dinitrostilbendibromid, 4-Methoxystilbendibromid, Zimtsäuredibromid, 4-Nitrozimtsäuredibromid, 4-Methoxyzimtsäuredibromid und meso-Dibrombernsteinsäure einwirken.

Stilbendichlorid (Schmp. 189,5—190,5°) blieb bei zweistündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Natrium-

jodid unverändert; bei 150° im Bombenrohr trat ebenfalls keine Reaktion ein; erst bei 200° in Eisessiglösung entstand freies Stilben vom Schmp. 123—124° neben elementarem Jod.

Stilbendibromid (Schmp. 236°) reagiert in Acetonlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumjodid. Die Lösungen von 0,5 g Dibromid in 140 ccm Aceton und 0,9 g Natriumjodid in 15 ccm Aceton wurden vereinigt. Die Mischung färbte sich sofort braun. Nach mehrstündigem Schütteln des Reaktionsgemisches wurde das gebildete Natriumbromid abfiltriert und das Filtrat eingedampft; durch Waschen mit Alkohol wurde der krystallinische Rückstand von anhaftendem Jod befreit. Es hinterblieben 0,25 g Stilben, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmolzen. Die gleiche Reaktion fand statt, als die Reaktionspartner in alkoholischer Lösung im Bombenrohr auf 150° bzw. in Eisessig auf 100° erhitzt wurden.

Auch die übrigen oben erwähnten Dibromide gaben mit Natriumjodid in Acetonlösung stets die zugehörigen Äthylenkörper, ohne daß erwärmt zu werden brauchte. Die Ausbeuten waren ganz ausgezeichnet. So bildete sich aus 4-Nitrostilbendibromid (Schmp. 205—205,5°) 4-Nitrostilben (Schmp. 155°), aus 4-Methoxystilbendibromid (Schmp. 186—188°) 4-Methoxystilben (Schmp. 135°), aus Zimtsäuredibromid (Schmp. 201°) Zimtsäure (Schmp. 135°), aus meso-Dibrombernsteinsäure (Schmp. 246°) Fumarsäure (Schmp. 284°) usw.

13. Einwirkung von Calciumbromid auf organische Dihalogenide

4-Nitrostilbendichlorid (0,5 g) wurde bei 12stündigem Kochen mit Calciumbromid (1,4 g) in alkoholischer Lösung (50 ccm) nicht verändert. Es resultierte unverändertes Dichlorid vom Schmp. 148—149°. In siedendem Isobutanol trat ebenfalls keine Reaktion ein.

Unter den gleichen Bedingungen reagierte auch 2,4-Dinitrostilbendichlorid nicht mit Calciumbromid.

Bonn, Chemisches Institut, im März 1933.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen

Über den räumlichen Bau phosphorescierender Gemische

Von **Alfons Schloemer**

(Eingegangen am 13. Januar 1933)

Wer die Geschichte der Luminescenzerscheinungen bis in ihre Anfänge zurückverfolgt, wird feststellen, daß die fortschreitende Erkenntnis der Ursachen dieser Erscheinung dazu geführt hat, immer mehr eine Reihe von Stoffen in die Klasse der Fremdstoffphosphore einzureihen, die man früher für Reinstoffphosphore gehalten hatte.

Nachdem noch Canton, der 1764 einen Phosphor aus Austernschalen und Schwefel[1]) herstellte (Calciumsulfid) und E. Becquerel[2]), der eine Reihe wichtiger Arbeiten auf diesem Gebiete geleistet hat, und G. G. Stokes[3]), der die Zusammensetzung des emittierten Lichtes untersuchte, noch geglaubt hatten, die Luminescenzerscheinungen von Sulfiden auf die Grundsubstanzen zurückführen zu müssen, war wohl Lecoq de Boisbaudran[4]), wenn auch nicht unangefochten, der Erste, der die Phosphorescenz mit Beimengungen gewisser Fremdkörper (Mangan, Wismut, Kupfer, Chrom) in Verbindung brachte. Erst als man erkannt hatte, daß zur Erforschung des Zusammenhangs zwischen Lichtemission und Zusammensetzung der Phosphore größte chemische Reinheit der Ausgangsmaterialien erforderlich war, gewann die Erkenntnis, daß manche

[1]) Priestley, Geschichte d. Optik, Deutsche Übersetzung Leipzig 1776, Teil 2, S. 271 ff.

[2]) E. Becquerel, La Lumière, Paris 1867, Teil 1, S. 299.

[3]) G. G. Stokes, Pogg. Ann. Ergbd. 4, 177 (1854); 96, 522 (1855).

[4]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 103, 468, 679, 1107 (1886) und später.

Leuchtmassen Fremdstoffphosphore waren, immer mehr an Boden.

Um diese Entwicklung haben sich besonders V. Klatt[5]) und Ph. Lenard[6]) in vielen Arbeiten, die bis in das Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückreichen, verdient gemacht; besonders ihre Arbeiten über die Erdalkalisulfide haben bahnbrechend gewirkt. Durch die in bezug auf die Reinheit des Ausgangsmaterials ganz einwandfreien Versuche wurden nach und nach viele Leuchtmassen als Fremdstoffphosphore erkannt, so die Sulfide und Selenide von Calcium, Strontium, Barium, Zink, Aluminium usw., Carbonate, Phosphate und Silikate, so daß heute nur noch eine geringe Anzahl von Leuchtmassen als Reinstoffphosphore anerkannt sind, wie die Wolframate und Molybdate, Platindoppelsalze usw.

Einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Phosphorescenz gewährten zuerst Versuche von Lenard und Saeland[7]) im Jahre 1909. Es wurde nachgewiesen, daß bei Erregung mit Licht[8]) oder Kathodenstrahlen[9]) infolge der lichtelektrischen Wirkung aus den eingebetteten wirksamen Metallatomen Elektronen frei werden und in der elektrisch isolierenden Umgebung — die meisten Sulfidphosphore haben Elektrizitätskonstanten von 5,5 bis 8,5 — während einer kurzen Zeit festgehalten werden. Diesen Zustand, in dem die phosphorescenzfähigen Zentren mit einem geladenen Kondensator vergleichbar sind, nennt Lenard Polarisation der Zentren.[10]) Die Polarisation wird infolge der, wenn auch geringen Leitfähigkeit allmählich rückgängig gemacht, was im allgemeinen mit einer Lichtemission verbunden ist. Die aus der isolierenden Umgebung zum Metallatom zurückkehrenden Elektronen sind nach Lenard[11]) jedoch nicht selbst die Emissionserreger, son-

[5]) V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. **38**, 90 (1889).

[6]) Ph. Lenard u. V. Klatt, Über die Erdalkaliphosphore, Ann. d. Phys. **15**, 225 (1904).

[7]) Ph. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. **28**, 476 (1909).

[8]) O. Rhode, Ann. d. Phys. **19**, 952 (1906).

[9]) Vgl. auch A. Schloemer, Ztschr. techn. Phys. **13**, 241 (1932).

[10]) Noch heute wird manchmal die irrige Ansicht vertreten, daß ganze Atome aus dem Verbande losgerissen werden [A. Wakenhut, „Der Farbenchemiker" **2**, 454 (1931)].

[11]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **31**, 674 (1910).

dern sie beeinflussen nur die Schwingungsdauer anderer Elektronen des wirksamen Zentralatoms; die Änderung der Schwingungsdauer dieser Emissionselektronen soll dann die Lichtemission hervorrufen, deren Wellenlänge durch die Eigenschwingungsdauer dieser Elektronen bedingt ist. Dieselben können auch mit kleineren oder größeren Teilen des betreffenden Metallatoms enger verbunden sein und mit diesem als Ganzes schwingen.[12]) Die Lichtemission von Metallatomen dürfte in allen Fällen, z. B. auch in Flammen, Bogen- oder Kanalstrahlen auf die angegebene Weise erfolgen, nur die Art, wie zuerst ein Elektron zum Austritt aus dem Metallatom gebracht wird, ist verschieden; das Leuchten selbst tritt nur bei der Rückkehr des Elektrons ein.

Wohl zu unterscheiden von der Phosphorescenz, d. h. dem Nachleuchten nach der Belichtung ist die Erscheinung der Fluorescenz, die nur während der Erregung der Körper auftritt. Zu ihnen gehören vor allen Dingen Uranylsalze, einige Platinsalze, Wolframate[13]), Molybdate und Vanadate. Zwischen Fluorescenz und lichtelektrischer Wirkung[14]) soll kein Zusammenhang[15]) bestehen. Daß die Luminescenzfähigkeit nicht an die Anwesenheit des Schwefelatoms gebunden ist, wie Lenard[16]) noch im Jahre 1910 glaubte, wurde inzwischen nachgewiesen.[17])

In einer röntgenographischen Untersuchung haben Schleede und Gantzckow[18]) zu zeigen versucht, daß glasig amorphe Körper nicht luminescenzfähig sind, sondern daß diese Eigenschaft nur an krystallinischen Körpern auftritt. Die verschiedenartigen Luminescenzerscheinungen an demselben Material, aber

---

[12]) Im Handb. d. Experimentalphys. Bd. 23, Lenard, Schmidt, Tomaschek, Phosphorescenz–Fluorescenz, Leipzig 1928 sind die Arbeiten über das Thema und die Zentrentheorie Lenards eingehend besprochen.

[13]) A. Schloemer, dies. Journ. [2] 133, 51, 257 (1932).

[14]) M. Volmer, Ann. d. Phys. 40, 775 (1913).

[15]) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 14, 677 (1913).

[16]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 674 (1910).

[17]) Vgl. u. a. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75, 120 (1924); Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 68, 563 (1922).

[18]) A. Schleede u. H. Gantzckow, Ztschr. phys. Chem. 106, 37 (1923).

nach verschiedenen Präparationsbedingungen sollen zu einem verschiedenartigen Deformationszustand des Krystallgitters in Beziehung stehen: je stärker die Krystallgitterdeformation fortgeschritten ist, um so mehr soll der Körper imstande sein, zu luminescieren.[19]) Arbeiten über luminescierendes Zinksilicat[20]) führten zu denselben Schlußfolgerungen, denen auch andere Forscher[21]) beipflichten.

Durch die Versuche von Gudden, Pohl, Rupp und Hilsch[22]) erfuhr die Auffassung Schleedes[23]) eine wesentliche Unterstützung, da Phosphorescenz an größeren, gut ausgebildeten Alkalihalogenidkrystallen beobachtet wurde.

Wenn man jedoch die krystalline Struktur als conditio sine qua non der Phosphorescenzfähigkeit anerkennt, so bleibt die Frage offen, wie das Nachleuchten bei glasigen Grundmassen erklärt werden soll. Bei Silicatgläsern wurde Phosphorescenz bereits mehrfach gefunden[24]); außerdem bietet die Natur in manchen Fetten, Hölzern, Harzen usw. Beispiele genug für Substanzen, die bei hinreichend niedriger Temperatur phosphorescieren, und die nicht als krystallinisch bezeichnet werden können, insbesondere nicht die Naturharze, deren Bestandteile man nur unter großen Schwierigkeiten krystallisiert erhalten kann.

Die Frage nach der Konstitution glasiger Phosphore kann ihrer Lösung näher gebracht werden, wenn man die Solvatationstheorie zur Erklärung heranzieht.[25]) Auf eine solche Möglich-

---

[19]) Die Krystallgitterdeformation kann durch Zertrümmerung der Zentren teilweise aufgehoben werden: Druckzerstörung.

[20]) A. Schleede u. A. Gruhl, Ztschr. Elektrochemie **29**, 411 (1923).

[21]) Vgl. auch E. Tiede u. E. Schleede, Elektrochem. **29**, 303 (1923); S. E. Sheppard, „The Illuminating Engineer" S. 178 (Juni 1917); E. Tiede u. A. Schleede, Ber. **55**, 1721 (1920).

[22]) B. Gudden u. R. Pohl, Ztschr. Phys. **21**, 1 (1924); R. Pohl u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **81**, 1161 (1926); R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ztschr. Phys. **64**, 606 (1930).

[23]) A. Schleede, Ztschr. Phys. **18**, 109 (1923); Naturw. **14**, 586 (1926).

[24]) A. Schloemer, Glastechn. Ber., Aprilheft 1933; E. L. Nichols u. H. L. Howes, Publ. Carnegie Inst. Nr. 298, S. 47 (1919).

[25]) Eine Vorstufe zu diesem Gedanken findet sich bei G. Urbain, Ann. chim. phys. **18**, 227 (1909).

keit habe ich bereits 1929/30 hingewiesen[26]), und zwar zog ich zur Erklärung der Phosphorescenz die zwischen Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels herrschenden[27]) richtenden Kräfte heran. Vor kurzem (1932) hat W. Weyl[28]) diese Möglichkeit aufgegriffen, um den glasigen Zustand mit Hilfe der Solvatationstheorie zu erklären, ein Versuch, der geeignet ist, das Glas[29]) aus seiner wissenschaftlichen Sonderstellung[30]) zu befreien und es in die große Zahl der übrigen Solvate einzureihen.

Die Solvatationstheorie vermag nicht nur die Phosphorescenz glasig amorpher Körper zu beleuchten, sondern mit ihrer Hilfe wird es möglich, auch die Konstitution mancher Harze und anderer organischer Gläser unserem Verständnis näher zu bringen. Auch die Phosphorescenzerscheinungen bei Zucker-, Gelatine-[31])- und Borsäurephosphoren[32]) lassen sich durch die Solvatationstheorie erklären.

Die Aggregationstemperatur ist natürlich bei den einzelnen Körpern stark verschieden. Sie differiert sogar bei verschiedenen Gläsern ganz beträchtlich, daher kann es nicht wunder-

[26]) A. Schloemer, Diss. Aachen 1930; Zitat S. 13: „Es liegt nahe, sich vorzustellen, daß bei phosphorescierenden Körpern der Aufbau der Zentren ähnlich ist einem in verdünnter Lösung befindlichen, hydratisierten gleichartigen Ion [vgl. K. Fajans, Naturw. 9, 729 (1921)]. Handelt es sich doch auch hier nicht um Verbindungen bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung, sondern um eine Lösung eines ionisierbaren Körpers in einem anderen, der dem Wasser recht ähnlich gebaut ist, Oxyde, Sulfide usw."

[27]) Vgl. auch J. Errera, Ztschr. phys. Chem., A 138, 322 (1928).

[28]) W. Weyl u. W. Eitel, Naturw. 20, 422 (1932); W. Weyl, Glastechn. Ber. 10, 541 (1932); W. Weyl u. E. Thümen, Sprechsaal 65, 658 (1932).

[29]) Hier seien nur einige Aufsätze angeführt, die das Problem „Glas" von verschiedenen Seiten beleuchten, und die gleichzeitig als Literaturwegweiser dienen können: G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 199, 117 (1931); W. Eitel, Glastechn. Ber. 3, 195 (1925); H. Salmang, Glastechn. Ber. 4, 172 (1926); F. Eckert, Jahrb. Radioakt. u. Elektr. 20, 93 (1923/24): E. Berger, Kolloidbeihefte 36, 1 (1932); P. Bary, Revue Générale des Colloïdes 3, 1 (1925); H. Jackson, Koll.-Ztschr. 28, 219 (1921).

[30]) G. S. Parks u. H. M. Huffmann, Science 64, Nr. 1658, S. 363 (1926).

[31]) P. Pringsheim, Fluorescenz u. Phosphorescenz, 3. Aufl., Berlin 1928, S. 230.

[32]) E. Tiede u. A. Ragoß, Ber. 56 (1), 655 (1923).

nehmen, daß der Eintritt der Phosphorescenzfähigkeit an ein optimales Temperaturintervall gebunden ist, und daß wie bei Gläsern auch bei der Beurteilung der Phosphorescenz einer Leuchtmasse die Kenntnis der Wärmevorgeschichte des Materials erforderlich ist.[33])

Die vielen Körper[34]), die bei Normaltemperaturen nicht, dagegen wohl bei tiefen Temperaturen nachzuleuchten vermögen, darf man ohne weiteres als phosphorescenzfähig bezeichnen. Die Zentren befinden sich bei normalen Temperaturen im Oberen Momentanzustand.

Den räumlichen Aufbau phosphorescierender Gemische kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen:

1. Im Mittelpunkt eines Phosphorescenzzentrums steht ein aktives Ion oder eine elektrisch differenzierte Atomgruppe.

2. Der aktive Mittelpunkt ist umgeben von Molekülen oder Molekülgruppen. Unter denselben muß eine gewisse Ordnung herrschen. Sie können in verschiedener Weise angeordnet sein.

a) Die Ordnung kann die eines Krystallgitters sein, dessen Gitterordnung durch den aktiven Mittelpunkt gestört wird.

b) Die Ordnung kann auch dieselbe sein, wie sie innerhalb eines Solvates angenommen wird. Dabei spielt das aktive Ion die Rolle des gelösten Stoffes und die „Grundmasse" die Rolle des Lösungsmittels. Die elektrischen Felder der Moleküle des Lösungsmittels unterliegen der richtenden Kraft des zentralen Ions, so daß sich in jeder Richtung vom Mittelpunkt weg eine rhythmische Folge elektrischer Felder wechselnden Vorzeichens ergibt.

c) Es ist möglich, daß es außer diesen Arten der Anordnung noch mehrere andere gibt.

Die Solvate, die ihre Struktur der Dipolnatur der Moleküle des Lösungsmittels verdanken, entstehen beim Schmelzprozeß

---

[33]) A. Schleede, Chem.-Ztg. 56, 964 (Dez. 1932) spricht aus, „daß eine einfache Krystallisation zur Luminescenzpräparation nicht hinreichend ist. Es muß eine Schmelzkrystallisation vorliegen." Das bedeutet in gewissem Sinne eine Annäherung an die von mir [Angew. Chem. 45, 543 (August 1932)] dargestellten Verhältnisse.

[34]) E. L. Nichols, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. 2, 149 (1905); Borissow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 37, 249 (1905); J. v. Kowalski, Phys. Ztschr. 12, 956 (1911).

oder bei der Synthese der Phosphore. Bei schneller Abkühlung, die oft zur Erzeugung gut leuchtender Phosphore notwendig ist, bleiben sie auch bei Normaltemperaturen erhalten. Diese Art der Abkühlung trägt die Schuld an der Entstehung von Spannungen innerhalb der Masse, die selbst wiederum zur Hervorrufung der Phosphorescenzfähigkeit notwendig zu sein scheinen. Ob diese Spannungen mechanischer oder elektrischer Natur sind, bleibe dahingestellt. Sie würden das Analogon bedeuten zu den obligaten Störungen des Raumgitters der Grundmasse durch die gitterfremden Atome des aktivierenden Metalls in der Gitterbauvorstellung Schleedes. Beiden Auffassungen gemeinsam ist die Annahme eines zentralen Ions, umgeben von rhythmisch wechselnd geladenen Masseteilchen, einerseits den Ionen im Gitter der Grundmasse, andererseits den Dipolen, die im Idealfalle in Kugelform den aktiven Mittelpunkt des Phosphorescenzzentrums umgeben.

Beide Arten von Phosphoren lassen sich zwanglos in das oben aufgestellte System einreihen, wobei es sicher auch Übergänge zwischen den Extremen gibt.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Technische Chemie
der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)

Antiseptica und Anthelmintica, I

1-Alkyl-2-naphthole

Von **K. Ch. Gulati, S. R. Seth** und **K. Venkataraman**

(Eingegangen am 19. Dezember 1932)

Seitdem Johnson und Lane[1]) festgestellt haben, daß die antiseptischen Eigenschaften der Alkylresorcine mit der Länge der Seitenkette zunehmen, während die Giftigkeit sich vermindert, und seitdem der sehr hohe therapeutische Wert des Hexylresorcins als keimtötendes Mittel erkannt wurde[2]), wurden zahlreiche Versuche zur Herstellung von anderen alkylierten Phenolen[3]) durchgeführt. Da das β-Naphthol ein bekanntes Antisepticum und Anthelminticum ist, sei im folgenden die Synthese von einer Anzahl 1-Alkyl-2-naphtholen beschrieben.

Ester des β-Naphthols (I) wurden mit Hilfe von Aluminiumchlorid in 1-Acyl-2-naphthole (II) umgelagert und diese nach Clemmensen zu 1-Alkyl-2-naphtholen (III) reduziert. 1-Methyl-[4]) und 1-Äthyl-2-naphthol[5]) sind schon früher beschrieben; die 1-n-Propyl-, 1-n-Butyl-, 1-n-Pentyl- und 1-n-Hexylderivate sind im folgenden neu beschrieben. Die Konstitution der Ketone (II) erschlossen wir aus der bekannten Tatsache, daß durch die Friessche Reaktion β-Naphthylacetat in 1-Acetyl-2-naphthol[6]) übergeführt wird. In jedem Falle haben wir die Ketonnatur

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 348 (1921).

[2]) Leonard, Journ. Amer. med. Assoc. **83**, 2005 (1924); Leonard u. Wood, ibid. **84**, 1855 (1925) usw.

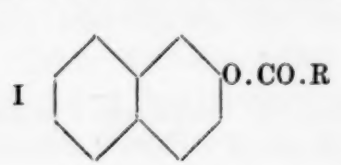
[3]) Klarmann u. Wowern, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4866 (1930); Brewster u. Harris, ibid. **52**, 4866 (1930); Cox, ibid. **52**, 353 (1930).

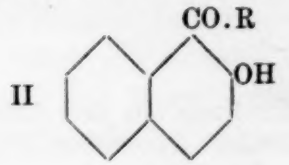
[4]) Pickart, Ber. **39**, 441 (1906).

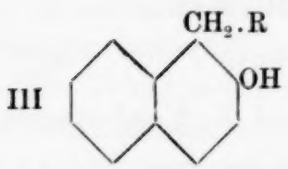
[5]) Fries u. Engel, Ann. Chem. **439**, 243 (1924).

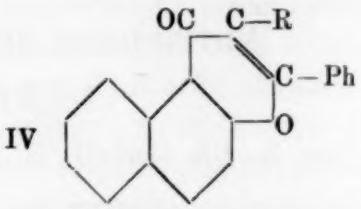
[6]) Fries, Ber. **54**, 709 (1921).

der Produkte durch ihre Überführung in 2-Alkyl-naphthoflavone (IV)[1]) mittels Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat









nachgewiesen. Die Gegenwart eines ω-Alkylsubstituenten in den 1-Acyl-2-naphtholen erleichtert die Chromonkondensation so sehr, daß die Naphthoflavone in annähernd quantitativer Ausbeute entstehen.[2])

Versuchsteil

1-Propionyl-2-naphthol (II; R = —$CH_2.CH_3$). Eine Lösung von 50 g β-Naphtholpropionat[3]) in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 50 g Aluminiumchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillation des CS_2 wurde der Rückstand 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die rötlich braune Masse wurde mit Eiswasser zerlegt, in heißer Natronlauge gelöst, einige Minuten mit Tierkohle behandelt und dann filtriert. Die klare Lösung lieferte beim Ansäuern das gesuchte Keton, das gesammelt, gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Die langen hellgelben Nadeln (36 g) schmelzen bei 70—71° C.

$C_{13}H_{12}O_2$	Ber. C 78,0	H 6,0
	Gef. „ 78,0	„ 6,1

Die alkoholische Lösung dieses und der anderen 1-Acyl-2-naphthole gibt mit Eisen-3-chlorid eine intensive rotviolette Färbung.

---

[1]) Vgl. Menon u. Venkataraman, Journ. chem. Soc., London **139**, 2591 (1931).

[2]) Vgl. Cheema u. Venkataraman, Journ. chem. Soc., London **141**, 919 (1932).

[3]) Einhorn u. Hollandt, Ann. Chem. **301**, 112 (1898).

2-Methyl-β-naphthoflavon (IV; R = $-CH_3$). Eine innige Mischung von 3 g 1-Propionyl-2-naphthol, 25 g Benzoesäureanhydrid und 5 g Natriumbenzoat wurde 6 Stunden auf 185 bis 190° erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde durch Kochen mit 130 ccm einer 10prozent. alkoholischen Kalilauge zerlegt; das beim Einrühren in 1 Liter Wasser ausfallende Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die glänzend cremefarbenen Blättchen schmelzen bei 110°.

$C_{20}H_{14}O_2$	Ber. C 83,8	H 4,8
	Gef. „ 83,5	„ 4,8

Diese Substanz zeigt ebenso wie die anderen Naphthoflavone eine glänzend grünblaue Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure.

1-Propyl-2-naphthol (III; R = $-CH_2.CH_3$). Eine Mischung von 20 g 1-Propionyl-2-naphthol, 110 g Zinkamalgam und 180 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter konz. Salzsäure wurde im Sandbade zu gelindem Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde etwas konz. Salzsäure hinzugegeben und das Kochen fortgesetzt, bis eine mit Natron sorgfältig neutralisierte Probe mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr lieferte (35 Stunden). Das Gemisch wurde sodann mehrfach mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Das zurückbleibende Öl wurde im Vakuum zweimal fraktioniert und der bei 143—145°/3 mm übergehende Anteil gesammelt.

1-Propyl-2-naphthol ist ein schwachbraunes dickliches Öl.

$C_{13}H_{14}O$	Ber. C 83,9	H 7,5
	Gef. „ 84,2	„ 7,6

Die alkoholische Lösung dieses und der anderen Alkyl-β-naphthole färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

n-Buttersäure-β-naphthylester (I; R = $-CH_2.CH_2.CH_3$). Die Chloride der n-Buttersänre, n-Valeriansäure und n-Capronsäure wurden durch Behandlung der betreffenden Säuren mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade und nachfolgende Fraktionierung gewonnen (vgl. „Organic Syntheses“ IX, 32). 70 g β-Naphthol wurden mit 80 g Butyrylchlorid 6 Stunden im Ölbad auf 120° C erhitzt. Nach dem Einrühren

in Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen. Hellgelbes Öl; $Sdp._3$ 164—165° C.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,5	H 6,5
	Gef. „ 78,2	„ 6,6

1-Butyryl-2-naphthol (II; R=$-CH_2.CH_2.CH_3$). Die Darstellung geschah wie bei dem Propionylderivat; die alkalische Lösung lieferte beim Abkühlen glänzende, goldgelbe, rechteckige Blättchen des Keton-Natriumsalzes. Sie wurden in Wasser suspendiert und angesäuert. Das durch Destillation gereinigte Öl zeigte $Sdp._{1-2}$ 167—168° C; Ausbeute 28 g aus 50 g Ester.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,5	H 6,5
	Gef. „ 78,4	„ 6,5

2-Äthyl-β-naphthoflavon (IV; R=$-CH_2.CH_3$). Glänzende graue Nadeln aus Alkohol; Schmp. 112° C.

$C_{21}H_{16}O_2$	Ber. C 84,0	H 5,3
	Gef. „ 84,4	„ 5,0

1-Butyl-2-naphthol (III; R=$-CH_2.CH_2.CH_3$). Die Reduktion wurde ausgeführt wie oben beschrieben. Das Öl hatte $Sdp._3$ 190° und wurde beim Stehen fest. Cremefarbene Nadeln aus Petroläther; Schmp. 80—81° C.

$C_{14}H_{16}O$	Ber. C 84,0	H 8,0
	Gef. „ 84,0	„ 8,1

Die Ausbeuten an diesen beiden Alkylnaphtholen war gering: etwa 20% der Theorie.

n-Valeriansäure-β-naphtholester (I; R=$-CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$). Nach 6stündigem Erhitzen von 39 g β-Naphthol und 51 g Valerylchlorid auf 130° C und Eingießen des Produktes in Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit 10prozent. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen; die getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein unter 4 mm Druck bei 166° C siedendes Öl.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,9	H 7,0
	Gef. „ 79,0	„ 6,7

1-Valeryl-2-naphthol (II; R=$-CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$). Darstellung und Reinigung wie bei dem Butyrylderivat. Hellorange Öl; $Sdp._1$ 165—166° C.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber. C 78,9	H 7,0
	Gef. „ 78,5	„ 6,7

2-Propyl-β-naphthoflavon (IV; R = $-CH_2.CH_2.CH_3$). Farblose Nadeln; Schmp. 103°.

$C_{22}H_{18}O_2$	Ber. C 84,1	H 5,7
	Gef. „ 84,4	„ 5,6

1-Pentyl-2-naphthol (III; R = $-CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$). Nach Beendigung der Reduktion wurde die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und mit auf 130° überhitztem Wasserdampf behandelt. Das ölige Destillat erstarrte und wurde aus Ligroin umkrystallisiert; Ausbeute 1,1 g aus 5 g Keton. Cremefarbene Nadeln, Schmp. 84°.

$C_{15}H_{18}O$	Ber. C 84,1	H 8,4
	Gef. „ 83,6	„ 8,4

Wenn man größere Mengen Keton in Arbeit nahm, verminderte sich die Ausbeute an Alkylnaphthol.

n-Caprinsäure-β-naphtholester (I; R = $-(CH_2)_4.CH_3$). Hellgelbes Öl; $Sdp._{1-2}$ 174—176°.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,3	H 7,4
	Gef. „ 79,1	„ 7,4

1-Capryl-2-naphthol (II; R = $-(CH_2)_4.CH_3$). Hellorange Öl; $Sdp._4$ 188—190°.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber. C 79,3	H 7,4
	Gef. „ 78,9	„ 7,5

2-Butyl-β-naphthoflavon (IV; R = $-(CH_2)_3.CH_3$). Lange, glänzende, strohfarbene Nadeln aus Petroläther; Schmp. 103° C.

$C_{23}H_{20}O_2$	Ber. C 84,1	H 6,0
	Gef. „ 83,9	„ 6,1

1-Hexyl-2-naphthol (III; R = $-(CH_2)_4.CH_3$). Das Reduktionsprodukt wurde wiederum mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Das ölige Produkt erstarrte allmählich bei der Berührung mit Petroläther und wurde aus diesem Mittel zweimal krystallisiert. Fast farblose, glänzende, rhomboedrische Blättchen, Schmp. 123° C.

$C_{16}H_{20}O$	Ber. C 84,2	H 8,7
	Gef. „ 84,2	„ 8,9

Die Alkyl-β-naphthole zeigen die Reaktionen des β-Naphthols. Ihre alkalische Lösung gibt beim Kochen mit einigen Tropfen Chloroform eine blaue Farbe, die beim Stehen langsam verschwindet. Mit warmer alkoholischer Pikrinsäure lieferten die alkoholischen Lösungen beim Abkühlen orangefarbene Pikrate.

Der eine von uns, Khushal Chand Gulati, dankt der Leitung der Pendschab-Chemie-Stiftung in Lahore für die Verleihung eines Stipendiums, das ihm die Mitarbeit bei dieser Untersuchung ermöglichte.

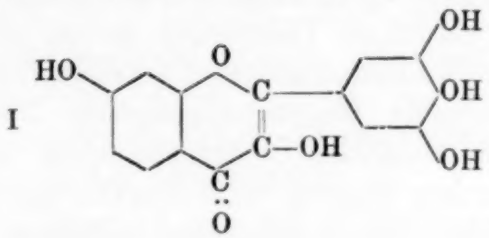
Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium
der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)

Der Farbstoff des Akazienholzes

Von **Kushal Chand Gulati** und **Krishnasami Venkataraman**

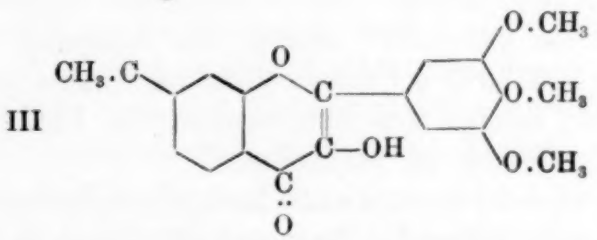
(Eingegangen am 6. März 1933)

Die Konstitution eines 3, 7, 3′, 4′, 5′-Pentahydroxyflavons (I) wurde dem Farbstoff des Akazienholzes (II) von Schmid und Tadros[1]) sowie von Brass und Kranz[2]) zugeschrieben. Dieses Pentahydroxyflavon ist von Badhwar, Kang und Venkataraman[3]) synthetisch hergestellt worden



I

II $C_{15}H_{10}O_7$



III

durch Kondensation von ω-Methoxyresacetophenon mit Trimethylgallussäureanhydrid und Natriumtrimethylgallat und Behandlung des dabei entstehenden 7-Hydroxy-3,3′,4′,5′-tetramethoxyflavons (III) mit Jodwasserstoffsäure. Der Schmelzpunkt des Pentahydroxyflavons wurde zu 310—312° bestimmt. Die Substanz (II) schmilzt bei 310—315° „nach vorläufiger

[1]) Ber. **65**, 1689 (1932).
[2]) Ann. Chem. **499**, 175 (1932).
[3]) Journ. chem. Soc., London **141**, 1107 (1932).

Reinigung und bei 325—330°“ nach mehrfachem Umkrystallisieren. Die Farbreaktionen von (I) und (II) ähneln sich; der Unterschied bei der Eisenchloridreaktion ist ausschließlich auf die Verschiedenheit der Flavonkonzentration zurückzuführen. Wir haben das Acetat der Verbindung III in Acetonlösung mit Dimethylsulfat und Natriumhydroxyd methyliert und dabei den Pentamethyläther gewonnen, der aus Methanol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 148° krystallisiert (Brass und Kranz geben gleichfalls 148° an).

$C_{20}H_{20}O_7$	Ber. C 64,5	H 5,4
	Gef. „ 64,3	„ 5,5

Da nun aber das Pentaacetat der Substanz (II) bei 224°C nach Brass und Kranz schmilzt (Schmid und Tadros geben 216° an), während für das Pentaacetat von (I) der Schmp. 175 bis 176° gefunden wurde, haben wir die Arbeit von Badhwar, Kang und Venkataraman wieder aufgenommen. Das Acetat der Verbindung (III) wurde wiederholt aus Methanol umkrystallisiert und die gereinigte Verbindung mittels siedender Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid entmethyliert. Das beim Abkühlen ausfallende dunkelorangefarbene Jodhydrat von (I) wurde in einem Glasfrittentrichter gesammelt und nach Suspendieren in siedendem Eisessig durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser zerlegt. Die so erhaltenen hellgelben Nadeln färben sich bei 295—300° dunkel und schmelzen unter Zersetzung bei 310—312°; Umkrystallisation erhöhte den Schmelzpunkt nicht; infolge der tiefrot-schwarzen Färbung ist das Schmelzen schwierig zu beobachten.[1])

Kocht man die Substanz mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Pyridin 2 Stunden lang und rührt dann in Wasser ein, so erhält man ein Produkt (A), das bei 223—224° schmilzt, nach Krystallisation aus Methanol bei 225°. Dadurch wird die von Brass und Kranz der Substanz (II) zugeschriebene Konstitution bestätigt.

Krystallisiert man jedoch die Substanz (A) aus 50prozent. Essigsäure um, so sintert sie bei 195° und schmilzt bei 203°

[1]) Wir sandten eine Probe des synthetischen Flavons an Herrn Prof. K. Brass mit der Bitte, es mit dem Farbstoff aus Akazienholz zu vergleichen.

bis 207°; der Anteil, den man aus der Mutterlauge mit Wasser ausfällt, schmilzt unscharf bei 145—178°, und durch Umkrystallisieren aus Benzol kommt man zu einem Produkt (B) vom Schmp. 177—178° C, das mit dem Acetat von Badhwar, Kang und Venkataraman identisch ist. Substanz (B) kann man aus (A) erhalten durch sehr langsame Krystallisation aus Methanol oder durch Aufarbeiten der Mutterlauge. Wir schließen daraus, daß das Pentaacetat von (I) in zwei dimorphen Formen existiert, wenn wir auch vorderhand die Bedingungen der gegenseitigen Umwandlung noch nicht genau zu präzisieren vermögen.

Die Hydrolyse von (A) mit 50% Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol lieferte die Verbindung (I) in gelben Nadeln, die sich bei 305° dunkel färben und unter Zersetzung bei 310—312° schmelzen; wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol änderte die Zersetzungstemperatur nicht. Möglicherweise existieren auch (I) und (II) in dimorphen Formen vom Schmelzpunkt 310—312° und 325—330°; wir haben aber die letztere noch nicht gewinnen können. Derartiger Dimorphismus ist bei Flavonderivaten nichts seltenes; als Beispiele seien genannt: Lotoflavin-trimethyläther, Quercetagetin-hexamethyläther und Scutellarein-6,4′-dimethyläther.

Badhwar, Kang und Venkataraman haben alle von ihnen hergestellten Verbindungen nach dem Trocknen bei 120° analysiert. Wir haben jetzt beobachtet, daß die Verbindung (I), wenn sie direkt nach der Entmethylierung krystallisiert oder über das Acetat dargestellt wird, 2 Mol. Wasser enthält.

$H_{15}H_{10}O_7 . 2H_2O$ Ber. $2H_2O$ 10,7 Gef. $2H_2O$ 10,5

Brass und Kranz beschrieben vier Formen: das Anhydrid und die Hydrate mit $1H_2O$, $1{,}5H_2O$ und $2H_2O$.

Die Verbindung (I) zeigt eine höchst charakteristische Farbreaktion mit Wasser und verdünnter Alkalilauge, die von Brass und Kranz beschrieben wurde. Es ist bekannt, daß Myricetin diese Reaktion liefert. Wir haben jedoch folgendes beobachtet: Suspendiert man 5,7,3′,4′,5′-Pentahydroxyflavon oder 5,8,9′,4′,5′-Pentahydroxyflavon in wenig Wasser und schüttelt mit einem Tropfen verdünntem Alkali oder Ammoniak, so färbt sich das Gemisch im ersteren Falle durchgehend

grüngelb, im zweiten tief orange.[1]) Die Farbänderung, die die Verbindung (I) und Myricetin durch Alkali erfahren, muß also auf die Gegenwart der Hydroxyle in 3,3′,4′,5′-Stellung und nicht nur in 3′,4′,5′-Stellung des Flavons zurückgeführt werden [vgl. dazu Anderson und Perkin[2])]. Wir müssen jedoch darauf hinweisen, daß Gossypetin, 3,5,7,8,3′,4′-Hexahydroflavon einen ähnlichen Farbumschlag zeigt; vgl. Baker, Nodzu und Robinson[3]); Perkin.[4])

Dr. Fritz Burkhardt lenkte unsere Aufmerksamkeit auf seine Synthese[5]) des 3′,4′,7,8-Tetrahydroxyflavons (Badhwar u. Mitarb., a. a. O.). Wir geben die von den letzteren gefundenen Schmelzpunkte wieder und setzen die von Dr. Burkhardt beobachteten zum Vergleich in Klammern daneben: Tetrahydroxyflavon, 309—310° u. Zers. (316°); Tetramethyläther 198—199° (200°); Tetraacetat 218° (216°).

---

[1]) Badhwar u. Mitarb., Journ. chem. Soc., London **141**, 1107 (1932).
[2]) Journ. chem. Soc., London **139**, 2625 (1931).
[3]) Journ. chem. Soc., London **135**, 80 (1929).
[4]) Journ. chem. Soc., London **75**, 826 (1899).
[5]) Jahrbuch der Philisophischen Fakultät II der Universität Bern, Bd. V, 1925.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

I. Über Hydroxylaminderivate des Benzal-acetophenons und des Dibenzoyl-methans

Von **K. v. Auwers** und **H. Müller**

(Eingegangen am 16. März 1933)

Bei Untersuchungen über die Konfiguration von Oximen und den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung[1]) spielte u. a. die Frage eine Rolle, auf welchem Wege aus ungesättigten Ketonen vom Typus des Benzal-acetophenons Isoxazoline entstehen können. Um hierüber Klarheit zu bekommen, sah man sich genötigt, die Einwirkung von Hydroxylamin auf das genannte Keton näher zu studieren, da die in der Literatur hierüber vorliegenden Angaben sich z. T. widersprechen.

Die ersten Mitteilungen über Oxime des Benzal-acetophenons wurden gleichzeitig von Rupe und Schneider[2]) und von C. Goldschmidt[3]) veröffentlicht. Erstere Autoren erhitzten eine alkoholische Lösung des Ketons mit der $1^1/_2$fach molekularen Menge freien Hydroxylamins — ohne Überschuß von Alkali — 3 Stunden auf dem Wasserbad und erhielten dabei einen Körper vom Schmp. 107—108°, der nach seinen Eigenschaften unzweifelhaft ein Oxim war. Das Auftreten eines Isoxazolins beobachteten Rupe und Schneider nicht; dagegen gewannen sie eine solche Verbindung, das 3,5-Diphenyl-isoxazolin, als sie freies Hydroxylamin in der Wärme auf Benzal-acetophenon-hydrochlorid, $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$, einwirken ließen. Den Schmelzpunkt der Substanz fanden sie bei 73°.

C. Goldschmidt behandelte Benzal-acetophenon mit der äquimolekularen Menge freien Hydroxylamins und krystallisierte

[1]) Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. **484**, 178 (1930); Auwers u. Brink, Ann. Chem. **493**, 218 (1932); Dies. Journ. [2] **133**, 154 (1932).

[2]) Ber. **28**, 965 (1895).

[3]) Ber. **28**, 986 (1895).

das Rohprodukt aus Benzol um. Die so gewonnenen Substanzen vom Schmp. 68° und 140° sah Goldschmidt als stereoisomere Oxime an, macht aber keine näheren Angaben über sie. Nur soll die höher schmelzende Verbindung beim Liegen langsam in die andere übergehen.

Erneut wurde die Umsetzung zwischen Benzal-acetophenon und Hydroxylamin von Claus[1]) und O. Weitz[2]) untersucht. Diese Autoren fanden, daß die Reaktion unter beliebigen äußeren Bedingungen regelmäßig zu 3 Produkten führt: zum Diphenyl-isoxazolin vom Schmp. 73° und zu 2 isomeren Oxamino-oximen, $C_6H_5 . CH(NH . OH) . CH_2 . C(:NOH) . C_6H_5$, von denen das eine bei 150°, das andere bei 218° schmilzt. Alkalien lagern nach ihrer Angabe das niedriger schmelzende Isomere in das höher schmelzende um. Ein einfaches Oxim des Benzal-acetophenons wurde, wie Claus ausdrücklich hervorhebt, in keinem Falle erhalten.

Die nächste eingehende Untersuchung über die Oximierung des Benzal-acetophenons führte — auf Veranlassung von J. Wislicenus — H. Fleck[3]) aus. Im Gegensatz zu Claus und Weitz stellte er fest, daß die Umsetzung je nach den Arbeitsbedingungen in verschiedener Weise verläuft und meist ein recht verwickeltes Gemisch von Substanzen liefert. Bei seinen Versuchen, die Fleck sämtlich in methylalkoholischer Lösung anstellte, konnte er nicht weniger als 7, teils bekannte, teils neue Reaktionsprodukte isolieren. Zu den bekannten zählten das normale Oxim vom Schmp. 107—108°, das 3,5-Diphenyl-isoxazolin, ferner dessen Oxydationsprodukt, das bei 140—141° schmelzende 3,5-Diphenyl-isoxazol, und ein Oxamino-oxim vom Schmp. 208—209°, das offenbar mit dem Körper identisch war, für den Claus und Weitz den Schmelzpunkt zu 218° angeben.

Eine bei 190° schmelzende Verbindung war zwar bereits von Rupe und Schneider beobachtet, jedoch nur gelegentlich und in so schlechter Ausbeute gewonnen worden, daß ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Fleck zeigte, daß die Substanz glatt durch Umsetzung von 1 Molekül Hydr-

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 405 (1896).
[2]) Dissert., Freiburg i. Br. 1898.
[3]) Dissert., Leipzig 1903.

oxylamin mit 2 Molekülen Benzal-acetophenon entsteht und der Formel

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . \underset{C_6H_5}{CH}—\underset{OH}{N}—\underset{C_6H_5}{CH} . CH_2 . CO . C_6H_5$$

entspricht. Man kann sie als Di-[α-acetonyl-benzyl]-hydroxylamin bezeichnen, doch soll sie hier der Kürze halber einfach „Biderivat" genannt werden.

Neben diesem Körper trat mitunter eine Substanz vom Schmp. 294° auf, die nach Fleck das Anhydrid eines Monoxims vom Biderivat,

$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{N}}{C} . CH_2 . CH(C_6H_5)—N—CH(C_6H_5) . CH_2 . CO . C_6H_5,$$
$$\qquad\qquad\qquad

bekanntlich in der Regel die Oximierung bedeutend. Das zeigt sich auch beim Benzal-acetophenon, denn die Bildung von normalem Oxim wird durch seine Gegenwart begünstigt. Gleichzeitig verstärkt es die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins; beispielsweise entsteht nur in alkalischer Lösung das Diphenyl-isoxazol in reichlicher Menge.

Mit salzsaurem Hydroxylamin konnte Fleck das Keton weder in siedender alkoholischer Lösung, noch im Rohr bei 110° bis 120° kondensieren. Im Widerspruch dazu zeigten Henrich und Raab[1]), daß beim Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Keton, die mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt ist, das Oxim entsteht, dessen Schmelzpunkt die Autoren etwas höher als die früheren Beobachter, nämlich bei 115—116°, fanden. In alkalischer Lösung gewannen sie als einziges Reaktionsprodukt das von ihnen als raumisomeres Oxim betrachtete 3,5-Diphenyl-isoxazolin, das nach ihnen gleichfalls etwas höher, bei 75°, schmilzt.

Man sieht aus dem vorstehenden Bericht, wie sehr in mancher Beziehung die Beobachtungen der einzelnen Forscher voneinander abweichen. Außerdem wirkt aber eine ganze Reihe von Angaben über Entstehung, Umwandlungen und Umlagerungen einzelner Verbindungen befremdend, so daß zur Klärung der Verhältnisse eine genaue Nachprüfung erforderlich war.

Zunächst wurden die Fleckschen Versuche nachgearbeitet und durch einige weitere ergänzt.

Wenig Arbeit machte die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das Keton, da durch den positiven Ausfall der Henrichschen Versuche bereits entschieden war, daß zwischen beiden eine Umsetzung möglich ist. Um zu prüfen, ob etwa die Verwendung von wasserhaltigem Alkohol oder das Fortlassen des Tropfens Salzsäure das Versagen bei den Fleckschen Versuchen bedingt habe, kochte man Benzal-acetophenon mit der 2 fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins erstens in gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure und zweitens in absolutem Alkohol ohne Salz-

[1]) Ann. Chem. **351**, 182 (1907).

säure. Beidemal erhielt man jedoch neben anderen Produkten das normale Oxim; es bleibt somit rätselhaft, weshalb Fleck selbst bei höherer Temperatur keine Umsetzung erzielen konnte.

Eingehender haben wir uns mit dem „Oxamino-oxim" beschäftigt, dessen Schmelzpunkt von Fleck zu 208—209°, von Claus und Weitz zu 218° angegeben wird. Wir fanden ihn bei langsamem Erhitzen zwischen 208° und 210°, bei raschem etwa bei 212—213°. Zu seiner Formulierung der Substanz kam Fleck, abgesehen von den Analysen, durch die Beobachtung, daß der Körper „fast rein und in quantitativer Ausbeute" entstehe, wenn man auf 1 Mol. Benzal-acetophenon 2 Mol. freies Hydroxylamin einwirken läßt. Nach unseren Erfahrungen ist dies jedoch nicht der Fall, vielmehr erhielten wir nur etwa halb so viel, da sich andere Produkte daneben bildeten. Dies war an sich kein Grund, jene Formulierung abzulehnen; gegen sie sprach jedoch die Tatsache, daß der Körper durch Mineralsäuren mit Leichtigkeit in 3,5-Diphenylisoxazol verwandelt wurde, während aus einem Oxamino-oxim das entsprechende Isoxazolin entstehen sollte. Zudem erweckten auch die analytischen Daten Flecks Zweifel an der Zusammensetzung der Substanz, während allerdings die von Weitz angegebenen Zahlen auf die angenommene Formel stimmen.

Die Nachprüfung ergab, daß der Körper 2 Wasserstoffatome weniger enthält, also kein Oxamino-oxim, sondern ein Dioxim des Dibenzoyl-methans ist. Damit ist die Bildung des Isoxazols bei der Zersetzung durch Säuren erklärt, ebenso das Verhalten der Substanz gegen Fehlingsche Lösung, auf die sie erst in der Hitze einwirkt, während Verbindungen mit einer primär oder sekundär gebundenen Gruppe NH.OH schon in der Kälte reduzierend wirken.

Das Dioxim kann nur aus einem zuvor gebildeten Oxamino-oxim entstanden sein, das ungewöhnlich leicht oxydierbar ist. Wegen dieser Eigenschaft wurde dieses Produkt von Fleck nicht gefaßt, da er die Mischungen von Keton und Hydroxylamin entweder tagelang stehen ließ oder lange Zeit kochte, und das Oxamino-oxim dabei ganz oder zum größten Teil oxydiert wurde. Auch wir sind diesem Körper erst begegnet, als wir nach einer Vorschrift von Weitz das Keton mit überschüssigem Hydroxylamin und Alkali erheblich kürzere

Zeit auf dem Wasserbad erhitzten. Wir gewannen neben dem Dioxim (209°) eine Verbindung, die der von Weitz gegebenen Beschreibung entsprach; nur fanden wir den Schmelzpunkt bei 146—147° statt 150°. Da der Körper kalte Fehlingsche Lösung sofort reduziert, enthält er tatsächlich eine Oxamino-Gruppe. Seine Verwandlung in das Dioxim, die unter dem Einfluß von Alkalien erfolgt, ist somit keine Isomerisierung, sondern ein Oxydationsprozeß.

Die Vorstufe zur Bildung des Oxamino-oxims muß das Anlagerungsprodukt $C_6H_5.CH(NH.OH).CH_2.CO.C_6H_5$ sein, denn der andere, theoretisch denkbare Weg: Anlagerung von Hydroxylamin an das Benzal-acetophenonoxim kommt nicht in Betracht, da dieses Oxim von Hydroxylamin nicht angegriffen wird. Gefaßt worden ist dieses Zwischenprodukt noch nicht, weil es sich offenbar zu rasch verändert. Dabei kann entweder das Oxamino-oxim entstehen, oder — durch Oxydation — ein Monoxim des Dibenzoyl-methans. Wie bereits bemerkt, hat Fleck dieses Oxim unter den Reaktionsprodukten aufgefunden, jedoch erhielt er es nicht regelmäßig und nur in ganz geringer Menge. In besserer Ausbeute — etwa 30% d. Th. — gewannen wir den Körper, als wir die 2fach molekulare Menge Hydroxylamin 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzal-acetophenon einwirken ließen. Er erwies sich als identisch mit einem Präparat vom Schmp. 165°, das nach der Vorschrift von J. Wislicenus[1]) aus Dibenzoyl-methan und überschüssigem Hydroxylamin dargestellt worden war.

Fleck hielt die Substanz für alkaliunlöslich und darum für kein echtes Oxim. In Wirklichkeit wird sie aber, wie schon Wislicenus feststellte, von wäßrigen Laugen aufgenommen. Da man jedoch diese Löslichkeit auf eine durch das Alkali bewirkte Umlagerung zurückführen könnte, und auch Ruhemann und Watson[2]) die Hydroxylamino-Formel bevorzugten, haben wir, um jeden Zweifel auszuschließen, die Verbindung spektrochemisch untersucht. Aus den in Chinolin ausgeführten Bestimmungen berechnen sich folgende spezifische Exaltationen:

---

[1]) Ann. Chem. **308**, 250 (1899).

[2]) Journ. chem. Soc., London **85**, 456 (1904).

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Ber. für Oxim-Formel	+ 0,24	+ 0,30	+ 26 %
„ „ Hydroxylamino-Formel .	+ 0,18	+ 0,23	+ 24 %

Diese Zahlen schließen die Hydroxylamino-Formel mit Sicherheit aus, denn ein Körper von dieser Konstitution müßte, wie früher[1]) in anderem Zusammenhang dargelegt wurde, sehr hohe Exaltationen aufweisen. Zur Oxim-Formel passen dagegen die Werte, wenn auch die Überschüsse im Brechungsvermögen etwas kleiner sind, als man nach Analogien erwarten sollte. Die Verbindung ist demnach ein normales Monoxim des Dibenzoyl-methans.

Es bleibt noch ein Wort über die Angaben von C. Goldschmidt zu sagen. Der von ihm erhaltene Körper vom Schmp. 68°, über dessen Eigenschaften er nichts bemerkt, war ohne Zweifel kein Oxim, sondern das 3,5-Diphenyl-isoxazolin. In der bei 140° schmelzenden Substanz, die freiwillig beim Liegen in das Isoxazolin überging, könnte man, wenn man diese Beobachtung als richtig annimmt, ein labiles *syn*-Oxim

$$C_6H_5.CH:CH.C.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad HO—N$$

vermuten. Nach unseren Erfahrungen war jedoch von vornherein die Existenz einer solchen Verbindung zu bezweifeln, und tatsächlich gelang es uns nicht, bei der Nacharbeitung des Goldschmidtschen Versuchs ein Produkt vom konstanten Schmp. 140° zu isolieren oder die freiwillige Umwandlung des alkalilöslichen Teils des Reaktionsgemisches in das Diphenyl-isoxazolin zu beobachten. Dieser erwies sich vielmehr als eine Mischung von Dioxim (209°) und Biderivat (190°). Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß infolge irgendeines günstigen Umstandes Goldschmidt doch eine Substanz von den angegebenen Eigenschaften gewonnen hat, aber da keinerlei weitere Angaben über sie gemacht werden, muß der Befund vorläufig als unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Auf Grund aller bis jetzt vorliegender Beobachtungen läßt sich von der Umsetzung des Benzal-acetophenons mit Hydroxylamin folgendes Bild entwerfen:

Freies Hydroxylamin greift, solange neben ihm kein anderes Alkali vorhanden ist, in der Kälte zunächst an der

[1]) Ber. **64**, 1811 (1931).

Doppelbindung an, wie es der Harriesschen Regel entspricht. Es entsteht also, wie in ähnlichen Fällen, zuerst ein gesättigtes β-Oxamino-keton. Eigenartig ist nur, daß diese Substanz sich bei vorhandenem Überschuß von Keton mit einem zweiten Molekül Keton zusammenlagern kann, wodurch das Biderivat (190°) entsteht. Man darf dies wohl auf eine besonders starke Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindung zurückführen. Ist im Gegenteil ein Überschuß von Hydroxylamin in der Flüssigkeit, so reagiert das Oxamino-keton mit diesem weiter, und es kommt zur Bildung des Oxamino-oxims (147°). Eine dritte Art von Umwandlung kann das primäre Reaktionsprodukt dadurch erleiden, daß es durch Oxydation in das Dibenzoyl-methan-monoxim (165°) übergeht. Entsprechend wird das Oxamino-oxim zum Dibenzoyl-methan-dioxim (209°) oxydiert.

Neben diesen Hauptprodukten der Reaktion tritt die Bildung des normalen Benzal-acetophenon-oxims ganz zurück, weil das benachbarte Phenyl den Angriff auf das Carbonyl erschwert.

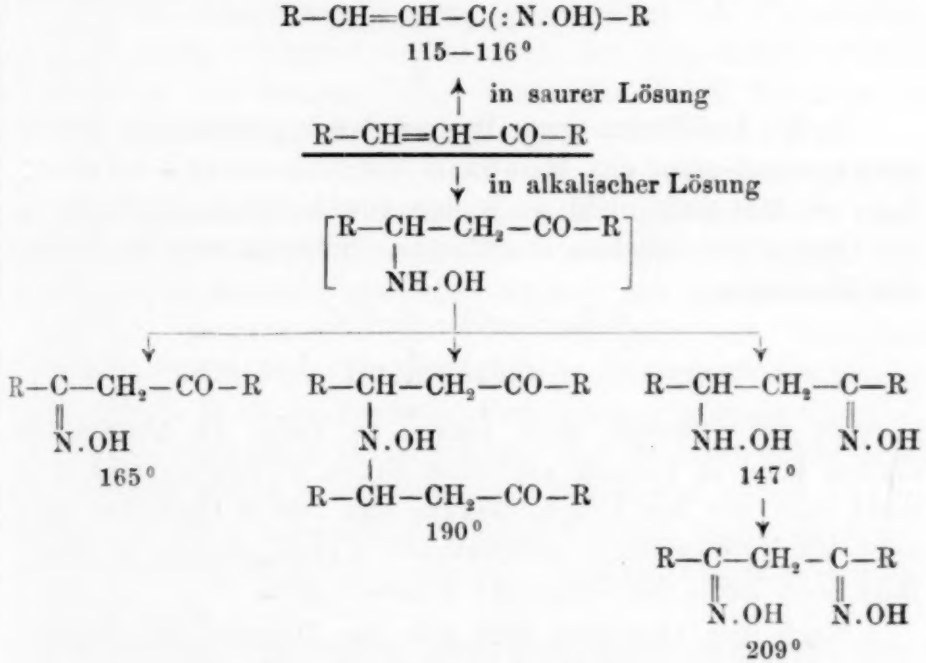
Arbeitet man in der Hitze, so nimmt die Menge des Oxims etwas zu; noch mehr aber wird die Entstehung des Diphenyl-isoxazolins (75°) gefördert, das in der Kälte nur als Nebenprodukt auftritt. Besonders reichlich entsteht das Isoxazolin, wenn freies Alkali zugegen ist; wieweit es dabei zum Diphenyl-isoxazol oxydiert wird, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Welche Erklärungsmöglichkeiten für die Bildung des Isoxazolins bestehen, soll in der zweiten der nachstehenden Mitteilungen besprochen werden.

Gegenüber dem verwickelten Verlauf der Umsetzung zwischen Benzal-acetophenon und freiem Hydroxylamin gestalten sich die Verhältnisse sehr einfach, wenn man salzsaures Hydroxylamin einwirken läßt, wenigstens wenn man nach dem Henrichschen Verfahren in absolutem Alkohol arbeitet und 1 Tropfen freier Salzsäure zufügt. Unter diesen Umständen erhält man das normale Oxim meist in vortrefflicher Ausbeute, manchmal so gut wie ausschließlich.[1]) Anlagerung an die Doppel-

[1]) Mitunter ließ sich jedoch das Rohprodukt nur schwer auf den vorgeschriebenen Schmelzpunkt bringen, so daß die Menge des völlig gereinigten Endproduktes nur etwa halb so groß war.

bindung findet also gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße statt. Bemerkenswert ist, daß von den seinerzeit untersuchten 6 strukturisomeren Methoxy-derivaten des Benzal-acetophenons 5 sich ähnlich verhalten, das p-Anisal-acetophenon jedoch auch in saurer Lösung bei weitem als Hauptprodukt ein Isoxazolin liefert.[1])

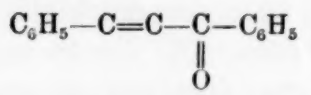
Einen Überblick über die geschilderten Zusammenhänge gibt das folgende Schema. Die Frage nach der Entstehungsweise des Diphenyl-isoxazolins und -isoxazols bleibt dabei zunächst offen. In den Formeln bedeutet R Phenyl.



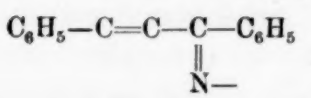
Bemerkenswert ist, daß die Anlagerungsfähigkeit der Äthylenbindung, die, wie bereits hervorgehoben wurde, im Benzal-acetophenon sehr ausgeprägt ist, in dessen Oxim dem Hydroxylamin gegenüber erloschen erscheint, denn diese Verbindung läßt sich auf keine der üblichen Weisen durch weitere Behandlung mit Hydroxylamin in ein Oxamino-oxim oder Dioxim verwandeln. Ob es unter besonderen Bedingungen, etwa bei hoher Temperatur, möglich wäre, wurde noch nicht untersucht. Daß das Ausbleiben des Anlagerungsprozesses im Oxim etwa durch räumliche Verhältnisse bedingt sei, indem das Hydroxyl

[1]) Vgl. Ann. Chem. **493**, 223 (1932).

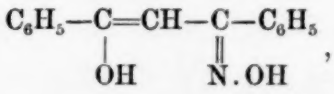
der Oximinogruppe in *syn*-Stellung zur Doppelbindung hindernd wirkt, ist kaum anzunehmen, da die Beobachtungen an anderen ungesättigten Oximen dagegen sprechen, und außerdem Halogenatome ohne Schwierigkeit an die Doppelbindung des Oxims herantreten. Man muß sich daher vorläufig mit der Feststellung begnügen, daß das System



anlagerungsfähiger ist als die Atomgruppierung



In der Indifferenz gegen Hydroxylamin gleicht dem Benzal-aceto-phenon-oxim das Monoxim des Dibenzoyl-methans, denn es läßt sich nicht nach den gewöhnlichen Methoden in das Dioxim des Diketons überführen. Schreibt man die Formel des Monoxims



so tritt die Analogie auch formal zu Tage; da aber neben diesem Enol in Lösung auch das Keton vorhanden sein muß, steht man vor der Frage, warum das zweite Carbonyl nicht auch mit Hydroxylamin reagiert; eine Frage, auf die es gleichfalls noch keine befriedigende Antwort gibt.

Nach dem Gesagten läßt sich das Dioxim des Dibenzoyl-methans vorläufig nicht direkt, sondern nur auf einem Umweg gewinnen: man muß zunächst an die Äthylenbindung des Benzal-acetophenons Hydroxylamin anlagern, dann das entstandene Produkt mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin kondensieren und zum Schluß das nun vorliegende Oxaminoxim zum Dioxim oxydieren.

Die beim Benzal-acetophenon und Dibenzoyl-methan gemachten Erfahrungen dürfen jedoch nicht unbeschränkt auf andere ungesättigte Ketone und 1,3-Diketone übertragen werden; beispielsweise liegen beim Benzal-aceton und Benzoyl-aceton die Verhältnisse wesentlich anders (vgl. die nachstehende Mitteilung).

Vor der Beschreibung der einzelnen Versuche erscheint es zweckmäßig, charakteristische Eigenschaften und Umwandlungen der im Vorstehenden erwähnten Verbindungen zu besprechen und dabei gleichzeitig unzutreffende Literaturangaben zu berichtigen.

Über das normale Benzal-acetophenon-oxim (115° bis 116°) ist nichts Neues zu berichten.

Vom Diphenyl-isoxazolin (75°) und Diphenyl-isoxazol (140°) sei bemerkt, daß Fleck die erste Verbindung durch Kochen mit natronalkalischer Hydroxylaminlösung in die zweite überführen konnte, jedoch blieb die Umwandlung unvollständig. Ebenso verlief auch der umgekehrte Prozeß: Reduktion des Isoxazols zum Isoxazolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130°, nicht glatt.

Das Biderivat (190°) hat Fleck durch ein Benzoylderivat vom Schmp. 166—168° charakterisiert, das entweder durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen wurde. Mit salzsaurem Hydroxylamin konnten wir das Biderivat nicht zur Umsetzung bringen; durch freies Hydroxylamin in Gegenwart von Natronlauge wird er unter gewissen Bedingungen gespaltet (vgl. die zweite der folgenden Mitteilungen). Das bei 294° schmelzende Anhydrid eines Monoxims des Biderivates haben wir, wie Fleck, nur als gelegentliches Nebenprodukt, nicht durch Synthese aus dem Biderivat, erhalten. Untersucht haben wir den Körper nicht.

Daß das Monoxim des Dibenzoyl-methans (165°) durch Mineralsäuren sehr leicht in 3,5-Diphenyl-isoxazol verwandelt wird, hat bereits J. Wislicenus festgestellt. Die Enolformel des Körpers,

$$C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}-C_6H_5\ ,$$

erklärt den Vorgang ohne weiteres. Gegen Essigsäure ist das Oxim weniger empfindlich, so daß man es durch sie aus alkalischen Lösungen ausfällen kann. In der Hitze wird das Oxim auch durch Laugen in das Isoxazol übergeführt.

Das Oxamino-oxim (147°) ist zuerst von Claus und Weitz erhalten und in seiner Natur erkannt worden, jedoch

sind die Angaben, die Weitz in seiner Dissertation über das chemische Verhalten des Körpers macht, zum großen Teil unvereinbar mit der angenommenen Konstitution und haben sich dementsprechend bei der Nachprüfung als falsch erwiesen. So soll nach Weitz die Substanz nach viertelstündigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Kochen einer ätherischen Lösung mit Phosphorpentachlorid nicht angegriffen werden, während sie in Wirklichkeit dabei tiefgreifende Veränderungen erleidet. Ferner gibt Weitz an, daß die Verbindung in verdünnten Säuren unlöslich sei und unverändert bleibe, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 180—200° erhitze, dagegen in Benzal-acetophenon und Hydroxylamin zerlegt werde, wenn man Salzsäure 1:1 bei einer Temperatur von 130—150° auf sie einwirken lasse. Dem entgegen ergaben unsere Versuche, daß das Oxamino-oxim in verdünnten Säuren löslich ist und durch Salzsäure vom Platz schon auf dem Wasserbad in der angegebenen Weise gespaltet wird.

Interessanter ist, daß das Oxamino-oxim durch kurzes Kochen mit Ameisensäure der Hauptsache nach in 3,5-Diphenyl-isoxazol verwandelt wird. Es findet also nicht hydrolytische Spaltung statt, wie unter dem Einfluß von Salzsäure, sondern das eine Stickstoffatom bleibt am Kohlenstoff haften, und unter Austritt von Ammoniak und 2 Mol. Wasser entsteht der Ring des Isoxazols.

Gleichfalls Diphenyl-isoxazol entsteht nach Weitz, wenn man das Oxamino-oxim sublimiert oder mit Chromsäure oxydiert. Wir haben dies nicht nachgeprüft, da wir bei einem ähnlichen Oxamino-oxim entsprechende Beobachtungen gemacht haben, mithin an der Richtigkeit dieser Angaben nicht zweifeln.

Als bemerkenswerteste Eigenschaft des Oxamino-oxims kann man bezeichnen, daß es in Gegenwart von Alkali sich überraschend leicht zum Dioxim oxydiert. Weitz, der das Dioxim als ein isomeres Oxamino-oxim ansah, hat diese „Umlagerung“ durch Natronlauge, Ammoniak, Calcium- und Bariumhydroxyd bewirken können, so daß anscheinend jedes beliebige Alkali den Prozeß hervorruft. Selbst als Weitz Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak auf eine alkoholische Lösung des Amino-oxims einwirken ließ, also naszierender Wasserstoff zugegen war, fand die Oxydation statt.

Welche Rolle das Alkali dabei spielt, ist noch nicht klar; nur daß seine Anwesenheit erforderlich ist, steht fest, denn man kann eine neutrale alkoholische Lösung des Oxamino-oxims stundenlang mit Luft schütteln, ohne daß Dioxim entsteht. Um zu prüfen, ob die Oxydation durch den Sauerstoff der Umgebung bewirkt wird, oder eine Dehydrierung stattfindet, bei der ein Teil der Moleküle reduziert wird, schüttelte man mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösungen einmal in einer Sauerstoff-, das andere Mal in einer Stickstoffatmosphäre. Das Ergebnis war nicht eindeutig. Zwar verlief die Oxydation in Sauerstoff bei weitem rascher und lieferte bessere Ausbeuten an Dioxim, aber auch bei dem Gegenversuch war etwas Dioxim entstanden, und zwar mehr, als daß man seine Bildung ohne weiteres auf Reste von Sauerstoff in der Umgebung hätte zurückführen können. Auch als man nach Möglichkeit den Sauerstoff gänzlich ausschloß, entstand eine gewisse Menge — etwa 10% des Ausgangsmaterials — Dioxim. Beachtenswert ist auch, daß man das Oxamino-oxim auf diesem Wege nie quantitativ in das Dioxim überführen konnte. Diese Beobachtungen sprechen u. E. dafür, daß die Oxydation des Oxamino-oxims in Gegenwart von Alkali hauptsächlich durch den Sauerstoff bewirkt wird, daneben aber auch eine kleine Menge durch Abgabe von Wasserstoff in das Dioxim übergeht und eine entsprechende Menge durch Wasserstoffaufnahme sich der Oxydation entzieht. Das Alkali wirkt anscheinend nur als Beschleuniger der Reaktion.

Ob auch andere Oxamino-oxime sich ähnlich verhalten können, soll noch geprüft werden.

Das Dibenzoyl-methan-dioxim (209°) liefert normalerweise Diacylverbindungen, beispielsweise ein bei 154° schmelzendes Diacetat. Durch Säuren läßt sich das Dioxim nicht zum Diketon verseifen, denn bei jeder stärkeren Einwirkung von Säuren geht es in das 3,5-Diphenyl-isoxazol über. Immerhin findet diese Umwandlung nicht ganz so leicht statt wie beim Monoxim, denn das Dioxim fällt aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte unverändert aus und verträgt auch längere Berührung mit der Säure. Schüttelt man eine alkoholische Aufschlämmung des Dioxims mit Salzsäure, so geht es sehr allmählich in das Isoxazol

über; ebenso ist dem Dioxim etwas Isoxazol beigemengt, wenn man es aus heißer alkalischer Lösung durch Mineralsäuren fällt.

Daß auch Essigsäure diese Umwandlung bewirkt, beobachtete bereits Weitz, als er das Dioxim unter ganz gelindem Erwärmen in Eisessig auflöste und nach Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen ließ. Daß kochende Ameisensäure ebenso wirkt, ist darnach selbstverständlich.

Überraschenderweise findet derselbe Prozeß auch statt, wenn man das Dioxim in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt. Am glattesten verläuft er nach unseren bisherigen Versuchen, wenn man Ferricyankalium zu einer kalten Lösung des Dioxims in einer Lauge fließen läßt. Das ausfallende Isoxazol ist sofort nahezu schmelzpunktrein, und die Ausbeute so gut wie quantitativ. Schwächer wirkt Wasserstoffsuperoxyd, bei dessen Verwendung man die Lösung zweckmäßigerweise gelinde erwärmt. In welcher Form bei dieser Reaktion das eine Stickstoffatom aus dem Dioxim austritt, bleibt noch zu ermitteln.

Erwähnt sei schließlich noch, daß das 3,5-Diphenyl-isoxazol auch entsteht, wenn man das Dioxim unter gewöhnlichem Druck über seinen Schmelzpunkt erhitzt oder einige Zeit mit Natronlauge kocht.

Die Durchführung dieser und der beiden nachstehenden Arbeiten wurde durch die Hilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft ermöglicht, denen wir unseren wärmsten Dank sagen.

Experimenteller Teil

Wir geben hier von unseren zahlreichen Versuchen eine Auswahl wieder, die Beispiele für die Darstellung der einzelnen Verbindungen und die Aufarbeitung der verschiedenen Gemische bringt. In allen Fällen wurde die Identität der Reaktionsprodukte durch Mischproben festgestellt; es wird daher nicht jedesmal darauf verwiesen.

Benzal-acetophenon-oxim

Da es Fleck nicht gelungen war, eine Kondensation von Benzal-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin zu erzwingen, wurden folgende Versuche angestellt:

a) 5 g Keton (1 Mol.-Gew.) und 3,4 g salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) wurden in absolutem Alkohol ohne Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure 1 Tag am Rückflußkühler gekocht. Man dampfte alsdann den Alkohol ab und behandelte den Rückstand mit Claisenscher Lauge und Petroläther. Fast die ganze Menge ging in die Lauge hinein und schied sich nach dem Verdünnen mit Wasser beim Ansäuern wieder aus. Es war also in weitestem Umfang Oximierung eingetreten. Auf die Aufarbeitung des Produktes wurde verzichtet.

b) Derselbe Versuch wurde ein zweites Mal ausgeführt, jedoch in wasserhaltigem Alkohol und mit einem Tropfen Salzsäure. Das Ergebnis war das gleiche.

Ein zweites Mal wiederholte man den Versuch unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumacetat. In diesem Fall schied sich schon während des Kochens eine gewisse Menge des Dioxims (209°) aus, ein Zeichen dafür, daß sich in der essigsauren Lösung das Hydroxylamin z. T. an die Doppelbindung angelagert hatte. Nach dem Eindampfen des Filtrates nahm man den Rückstand zunächst in Äther auf, verjagte diesen dann und behandelte wiederum mit Claisenscher Lauge und Petroläther. In diesen ging etwas Diphenylisoxazolin hinein, die Hauptmenge war alkalilöslich, also vermutlich ein Gemisch von Oximen. Näher untersucht wurde das Produkt nicht.

Schließlich wurde, um C. Goldschmidts „stereoisomere Oxime vom Schmp. 68° und 140°“ kennen zu lernen, nach seiner Vorschrift folgender Versuch angestellt: 5 g Benzal-acetophenon (1 Mol.-Gew.), 1,68 g salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.-Gew.) und 0,96 g Ätznatron (1 Mol.-Gew.) kochte man in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Abdampfen des Alkohols gab man überschüssige Lauge hinzu, schüttelte mit Äther durch und leitete Kohlendioxyd in die alkalische Lösung. Es fiel eine Substanz aus, die anfangs bei 191—192° schmolz und sich nach dem Auskochen mit

Benzol als Dioxim (209°) erwies. Ein Teil des Reaktionsgemisches war weder in den Äther, noch in die Lauge gegangen und darauf abfiltriert worden. Man verrieb die Substanz, die roh bei 185° schmolz, erst mit Methylalkohol und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Natronlauge. Nunmehr schmolz sie bei 189—190° und war reines Biderivat. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wurde in üblicher Weise mit Claisenscher Lauge und Petroläther behandelt. Was in den Petroläther hineingegangen war, bestand im wesentlichen aus unangegriffenem Ausgangsmaterial. Aus der alkalischen Lösung wurde noch etwas Dioxim gefällt. Beobachtungen, die auf ein unbekanntes Oxim hätten hindeuten können, wurden nicht gemacht.

Um wenn möglich Hydroxylamin an das Benzal-acetophenonoxim anzulagern, ließ man eine Lösung von 1 g Oxim (1 Mol.-Gew.), 0,94 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.-Gew.) und 1,1 g Ätznatron (6 Mol.-Gew.) in Methylalkohol zunächst 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. Die Untersuchung einer herausgenommenen Probe zeigte, daß keine Einwirkung stattgefunden hatte. Darauf kochte man das Gemisch 1 Tag unter Rückfluß und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Man erhielt nur unverändertes Oxim zurück. Hätte eine Anlagerung stattgefunden, so hätte sich unter den Versuchsbedingungen schließlich das Dioxim (209°) bilden müssen, das wegen seiner geringen Löslichkeit nicht hätte übersehen werden können.

Di-[α-acetonyl-benzyl]-hydroxylamin

Das Biderivat gewinnt man nach Fleck am besten, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzal-acetophenon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der äquimolekularen Menge Alkali mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Wir können dies bestätigen, mit Ausnahme der Angabe, daß bei dieser Arbeitsweise der Körper „fast rein und in quantitativer Ausbeute“ entstehen soll. Auch die Beschreibung, die Fleck von seinem Versuch gibt, läßt daran zweifeln, denn sowohl die freiwilligen Ausscheidungen wie auch die Produkte, die durch Zusatz von Wasser aus der Mutterlauge gewonnen wurden, enthielten gewisse Mengen von Diphenyl-isoxazolin und dem zugehörigen

Isoxazol, von denen das Hauptprodukt erst durch verschiedene Behandlungsweisen befreit werden mußte. Immerhin sind die Ausbeuten an Biderivat nach diesem Verfahren sehr gut.

Auch wenn man äquimolekulare Mengen von Keton und Hydroxylamin aufeinander einwirken läßt, bildet sich das Biderivat in reichlicher Menge. Als Beispiel diene folgender Versuch: 5 g Benzal-acetophenon (1 Mol.-Gew.), 1,6 g salzsaures Hydroxylamin (knapp 1 Mol.-Gew.) und 1,44 g Ätznatron ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) ließ man in Methylalkohol bei Zimmertemperatur stehen. Bald begann die Ausscheidung schöner Krystalle, die man nach 6 Stunden abfiltrierte. Das Produkt schmolz roh bei 160—162°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, in das es vollständig hineinging, bei 189°. Es war Biderivat. Nach eintägigem Stehen wurde eine zweite Krystallausscheidung abfiltriert. Dieses Produkt schmolz von 125° bis 160° allmählich zusammen und hinterließ beim Auskochen mit Benzol einen Rückstand von Dioxim (209°). Aus dem Filtrat gewann man eine weitere Menge Biderivat. Beim Eindunsten der methylalkoholischen Mutterlauge im Vakuum krystallisierte ein Körper aus, der roh bei 68—69° schmolz und sich als Diphenyl-isoxazolin erwies. Noch mehr davon erhielt man, als man das Filtrat mit Natronlauge versetzte und dann mit Wasser verdünnte. Aus dem alkalischen Filtrat fiel auf Zusatz von Essigsäure eine Substanz aus, die anfangs bei 120—130° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 165° schmolz und Dibenzoyl-methan-monoxim darstellte. Im ganzen wurden gewonnen: 1,6 g Biderivat, über 1 g Isoxazolin, 0,8 g Dioxim und 0,5 g Monoxim.

Der Schmelzpunkt des reinen Biderivates liegt, wie Fleck angibt, bei 190°; erhitzt man langsam, so findet man ihn 1—2° tiefer. Der Körper ist im allgemeinen mäßig löslich; das beste Krystallisationsmittel ist heißes Benzol, aus dem er sich beim Erkalten in feinen, weichen Nädelchen abscheidet. Er hat schwach basische Eigenschaften und gibt nach Fleck bei Ausschluß von Feuchtigkeit ein bei 204—206° schmelzendes salzsaures Salz.

Über die Spaltung der Verbindung durch Hydroxylamin und Alkali vgl. die zweitfolgende Mitteilung.

Salzsaures Hydroxylamin wirkte auf den Körper nicht ein,

denn als 1 g Biderivat (1 Mol.-Gew.) mit 0,51 g des Salzes (4 Mol.-Gew.) und 1 Tropfen Salzsäure in absolutem Alkohol 1 Tag lang gekocht worden war, gewann man es, nachdem der Alkohol im Vakuum verdampft worden war, unverändert zurück.

Dibenzoyl-methan-monoxim

Verhältnismäßig reichliche Mengen dieses Körpers kann man aus Benzal-acetophenon gewinnen, wenn man 2 Mol. freies Hydroxylamin auf 1 Mol. Keton in der Kälte einwirken läßt, wie folgender Versuch zeigt:

10 g Benzal-acetophenon, 6,7 g salzsaures Hydroxylamin und 2,21 g Natrium löste man in Methylalkohol und ließ das Gemisch 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieben 1,5 g Dioxim (209°); aus dem Filtrat gewann man 0,7 g Biderivat. Das ursprüngliche methylalkoholische Filtrat ließ man im Vakuum bis auf etwa 100 ccm eindunsten und saugte dann die ausgeschiedenen Krystalle ab. Sie schmelzen bei 160—165°, nach dem Auskochen mit wenig Benzol bei 162—164°. Die Mischprobe ergab, daß das oben genannte Monoxim vorlag. Seine Menge betrug 3 g. Aus der letzten Mutterlauge konnte, wie hier nicht im einzelnen geschildert werden soll, das Oxim des Benzal-acetophenons (115—116°) isoliert werden.

Stellt man das Dibenzoyl-methan-monoxim nach der Vorschrift von J. Wislicenus[1]) aus dem Diketon und freiem Hydroxylamin dar, so muß man darauf achten, daß kein Überschuß an Natronlauge oder Natriumäthylat vorhanden ist, denn sonst bildet sich neben dem Oxim und dem nie fehlenden 3,5-Diphenyl-isoxazol eine hochschmelzende, stickstofffreie Substanz. Sie entsteht regelmäßig, wenn man eine alkoholische Lösung von Dibenzoyl-methan mit etwas Lauge versetzt und dann bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis keine weitere Ausscheidung mehr erfolgt. Die Schmelzpunkte der einzelnen, von uns erhaltenen Proben lagen zwischen 270° und 300°. Löste man die Substanz in Alkohol und spritzte vorsichtig mit Wasser aus, so schied sich an Stelle des ursprünglichen Körpers reines

[1]) Ann. Chem. 308, 251 (1899).

Dibenzoyl-methan ab. Man hat es also bei der fraglichen Substanz mit einem sehr locker gefügten Zusammenlagerungsprodukt mehrerer Moleküle des Diketons zu tun.

Das Monoxim (165°) wird nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Laugen in das 3,5-Diphenyl-isoxazol (140°) verwandelt, allerdings muß man die alkalischen Lösungen kochen, wenn der Prozeß rasch verlaufen soll.

Zur Bestimmung der spektrochemischen Konstanten des Körpers wurde eine 8,014 prozent. Lösung in Chinolin bei 20,3° optisch untersucht.

Lösung: $d_4^{20,3} = 1,1023$. — $n_\alpha = 1,61690$, $n_{He} = 1,62546$, $n_\beta = 1,64741$.
Chinolin: $d_4^{20,3} = 1,0935$. — $n_\alpha = 1,61709$, $n_{He} = 1,62577$, $n_\beta = 1,64810$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{13}O'O''^{O-}N^{=C}\,\vert_6$ (239,12)	68,07	68,60	1,73
Gef.	68,65	69,32	2,18
E M	+0,58	+0,72	+0,45
E Σ	+0,24	+0,30	+26 %

Um zu prüfen, ob das Dibenzoyl-methan durch energische Behandlung mit Hydroxylamin in sein Dioxim übergeführt werden könnte, kochte man eine Lösung von 2 g Diketon (1 Mol.-Gew.), 3,75 g salzsaures Hydroxylamin (6 Mol.-Gew.) und 3,7 g Pottasche (3 Mol.-Gew.) in Methylalkohol 1 Tag unter Rückfluß. Nachdem der Methylalkohol z. T. verjagt war, fiel das Monoxim (165°) aus; von dem schwerlöslichen Dioxim war keine Spur entstanden.

ω-[α-Hydroxylamino-benzyl]-acetophenon-oxim

Zur Darstellung dieses Körpers kochte man nach der Vorschrift von Weitz eine alkoholische Lösung von 5 g Benzal-acetophenon (1 Mol.-Gew.), 4 g salzsaurem Hydroxylamin ($2^1/_2$ Mol.-Gew.) und 6 g Ätzkali (5 Mol.-Gew.) 3 Stunden auf dem Wasserbad, filtrierte das ausgeschiedene Chlorkalium ab, dampfte die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein und verdünnte dann mit Wasser. Der entstandene Niederschlag bestand im wesentlichen aus 3,5-Diphenyl-isoxazolin. Aus dem Filtrat fiel beim Neutralisieren ein weißes Produkt, das nach dem Trocknen mit Benzol ausgekocht wurde. Zurück blieb Dioxim (209°); aus dem Filtrat schied sich das Oxamino-oxim ab, das noch-

mals aus Benzol umkrystallisiert wurde und dann bei 146—147° schmolz. Seine Menge war gering.

Als bei einem zweiten Versuch das ursprüngliche Gemisch nur 1 Stunde gekocht wurde, war die Ausbeute an Oxamino-oxim wesentlich besser, denn man erhielt 1,3 g. Noch günstiger verlief ein dritter Versuch, bei dem nur $^1/_2$ Stunde gekocht wurde. Der alkalilösliche Teil des Reaktionsgemisches wurde fast vollständig von siedendem Benzol aufgenommen, und die Ausbeute an reinem Oxamino-oxim vom Schmp. 147° betrug 2,5 g.

4,220 mg Subst.: 10,870 mg CO_2, 2,330 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 70,3	H 6,3
	Gef. „ 70,3	„ 6,2

In Alkohol und ähnlichen Mitteln ist die Verbindung leicht löslich, schwer in heißem Benzol, sehr schwer in Benzin. Als Oxamino-oxim reduziert sie Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und ist sowohl in verdünnten Säuren wie in Laugen löslich. Läßt man eine Lösung in verdünnter Säure bei Zimmertemperatur stehen, so trübt sie sich im Laufe von 24 Stunden ein wenig, bleibt aber im übrigen unverändert. Erwärmt man sie aber auf dem Wasserbad, so scheidet sich allmählich ein Öl ab, das beim Erkalten rasch erstarrt. Die nähere Untersuchung ergab, daß das Produkt der Hauptsache nach Benzal-acetophenon war — Schmelz- und Mischschmelzp. 61° —; daneben waren geringe Mengen anderer Stoffe vorhanden, die nicht identifiziert wurden.

$1\,^1/_2$ g Oxamino-oxim kochte man $^1/_4$ Stunde mit 5 ccm 100prozent. Ameisensäure, verjagte dann die Säure im Vakuum, fügte Lauge hinzu und schüttelte mit Äther durch. Aus der alkalischen Schicht schieden sich beim Ansäuern nur Spuren einer feinkrystallinischen Substanz aus; der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten Diphenyl-isoxazol.

Als man eine Lösung von 0,1 g Oxamino-oxim in 2 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur stehen ließ, hatte sich nach 1 Tage eine geringe Menge des genannten Isoxazols ausgeschieden. Man erwärmte alsdann auf dem Wasserbad; die Menge des Isoxazols nahm dabei etwas zu; aus dem Filtrat wurde durch Kohlendioxyd Dioxim (209°) ausgefällt.

Zu einer siedenden ätherischen Lösung des Oxamino-oxims (1 g) gab man allmählich 1,4 g Phosphorpentachlorid. Das Chlorid ging in Lösung; bald darauf entstand ein gelber Niederschlag, der in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde. Man erhielt ein schmieriges, weder in Säuren noch Laugen lösliches Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

0,2 g Oxamino-oxim erwärmte man in 5 ccm konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf dem Wasserbad und goß dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit auf Eis. Es schied sich eine geringe Menge eines braunen Pulvers ab; das Filtrat blieb beim Neutralisieren klar. Durch Äther wurde ihm ein wenig Öl entzogen. Weder Ausgangsmaterial noch sonstige bekannte Substanzen wurden aufgefunden.

Als man eine schwefelsaure Lösung des Oxamino-oxims sofort nach ihrer Herstellung auf Eis goß, konnte zwar ein Teil der Substanz durch Zusatz von Ammoniak zurückgewonnen werden, jedoch war daneben bereits ein schmieriges Produkt entstanden.

Die Versuche über die Oxydation des Oxamino-oxims unter dem Einfluß von Alkali wurden in absolut-alkoholischer Lösung angestellt; als Alkali diente Ammoniak. Das Fortschreiten der Reaktion konnte bei dieser Arbeitsweise bequem festgestellt werden, da das in organischen Mitteln und Ammoniak kaum lösliche Dioxim in dem Maße, wie es sich bildete, aus der Lösung ausschied.

Als gleiche Mengen Oxamino-oxim in Alkohol einmal mit 3 Tropfen verd. Ammoniak, das andere Mal ohne diesen Zusatz 1 Tag lang auf der Maschine geschüttelt worden waren, hatte sich aus der ersten Lösung Dioxim abgeschieden; die andere war klar geblieben.

Bei einem anderen Versuch schüttelte man die Lösung von 0,5 g Oxamino-oxim mit 2 ccm Ammoniak 1 Tag, filtrierte das Dioxim ab, schüttelte das Filtrat unter Zusatz von 1 ccm Ammoniak mehrere Stunden weiter, filtrierte wieder und schüttelte nochmals, bis nichts mehr ausfiel. Die Gesamtmenge des entstandenen Dioxims betrug 0,3 g.

Bei einem in gleicher Weise durchgeführten Versuch wurden aus 0,72 g Oxamino-oxim 0,45 g Dioxim gewonnen.

Was aus dem Rest des Oxamino-oxims geworden war, konnte bei diesen Versuchen mit kleinen Mengen nicht festgestellt werden.

Darauf wurde eine alkoholische Lösung von Oxamino-oxim mit 1 ccm Ammoniak 1 Tag lang in einer Ente unter Stickstoff geschüttelt. Hierbei bildete sich eine geringe Menge von Dioxim.

Um den Sauerstoff ganz auszuschließen, löste man Oxamino-oxim — etwa 0,2 g — in ausgekochtem absoluten Alkohol, gab 2 ccm Ammoniak hinzu, das durch Einleiten von luftfreiem Ammoniak in ausgekochtes Wasser hergestellt worden war, schmolz das Gemisch in eine mit Stickstoff gefüllte Röhre ein und schüttelte wiederum 1 Tag. Auch unter diesen Bedingungen war etwas Dioxim — ungefähr 20 mg — entstanden.[1])

Dibenzoyl-methan-dioxim

Zu dieser, von den früheren Autoren als Oxamino-oxim angesehenen Verbindung gelangt man am besten, wenn man Benzal-acetophenon mit der 3fach molekularen Menge freien Hydroxylamins — ohne Überschuß von Alkali — in Methylalkohol längere Zeit — bei Verarbeitung von 20 g etwa 8 bis 10 Tage — bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Zwar gibt Fleck an, bei Verwendung von nur 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin eine „quantitative" Ausbeute erzielt zu haben, doch ist dies nach unseren Erfahrungen nicht möglich, da sich immer Nebenprodukte bilden. Bei Einhaltung seiner Vorschrift ging die Ausbeute nicht über 50 % hinaus. Ist die Ausscheidung von Krystallen beendigt, so filtriert man sie ab und kocht sie mehrfach mit Benzol aus, in dem der Körper auch in der Siedehitze kaum löslich ist. Aus dem ursprünglichen Filtrat, das reichlich Biderivat zu enthalten pflegt, kann man eine weitere Menge Dioxim gewinnen.

Über den Schmelzpunkt der Substanz ist bereits oben das Nötige gesagt. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol, in kleineren Mengen auch aus Eisessig, umkrystallisieren; in Dioxan ist er mäßig, in Alkohol schwer löslich. Von wäßrigen Laugen wird er meist schlecht aufgenommen, wenn man ihn nicht zuvor mit etwas Alkohol befeuchtet. Die Lösungen

[1]) Dieser Versuch wurde von Hrn. Dr. H. Wunderling ausgeführt.

bleiben, wenn genügend Alkali zugegen ist, beim Verdünnen klar; anderenfalls scheidet sich der Körper wieder aus. Auch fein verteiltes Dioxim, das aus einer alkalischen Lösung ausgefällt ist, löst sich mitunter nicht sofort vollständig wieder auf, wenn man wieder Lauge zufügt. Man muß hierauf achten, wenn man feststellen will, ob das Dioxim bei einem Versuch etwa z. T. in Diphenyl-isoxazol übergegangen ist.

Fehlingsche Lösung wird vom Dioxim erst in der Siedehitze reduziert. Seine Zusammensetzung wurde durch die folgende Analyse bestätigt.

0,1185 g Subst.: 0,3087 g CO_2, 0,0580 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 70,8	H 5,6
	Gef. „ 71,0	„ 5,5

Diacetylderivat. Man kochte das Dioxim $^1/_4$ Stunde mit Essigsäureanhydrid, wusch die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit Äther und krystallisierte sie aus stark verdünntem Methylalkohol um. Weiße Nadeln vom Schmp. 154°. Fleck gibt 150° an. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzin.

0,1118 g Subst.: 7,7 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$	Ber. N 8,3	Gef. N 8,1

Verseifung durch alkoholische Lauge lieferte das Dioxim zurück.

Wurde das Dioxim $^1/_4$ Stunde mit 90prozent. Ameisensäure gekocht, so schied sich beim Erkalten 3,5-Diphenyl-isoxazol in nahezu reinem Zustande ab.

Als man das Dioxim in einem Siedekolben über seinen Schmelzpunkt erhöhte, entwickelte sich stürmisch Gas und es ging eine Substanz über, die rasch erstarrte und nach dem Abpressen auf Ton bei 137° schmolz. Es war wiederum das Isoxazol entstanden.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge ging das Dioxim allmählich in Lösung; nach einiger Zeit aber begannen sich glänzende Blättchen abzuscheiden, die gleichfalls Diphenyl-isoxazol waren. Aus deren Filtrat konnte nach Abbrechen des Versuches noch unverändertes Dioxim ausgefällt werden.

Gibt man zu einer Lösung des Dioxims in Natronlauge beliebiger Konzentration eine wäßrige Lösung von Ferricyan-

kalium, so trübt sich die Flüssigkeit sofort, und nach kurzer Zeit scheiden sich winzige Kryställchen oder etwas größere Blättchen aus. Man fährt mit dem Zusatz von Ferricyankalium fort, bis bleibende Gelbfärbung das Ende der Reaktion anzeigt. Dann sind auf 1 Mol. Dioxim 2 Mol. Ferricyankalium verbraucht. Das Reaktionsprodukt, wiederum das Isoxazol, ist nahezu schmelzpunktrein und braucht höchstens einmal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden.

Von Wasserstoffsuperoxyd wird das Dioxim gleichfalls in das Isoxazol verwandelt, jedoch weit langsamer, denn als man die alkalische Lösung von 1 g Dioxim mit dem Superoxyd auf 40—50° erwärmte, war die Reaktion erst nach einigen Stunden beendigt.